

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Corrosión del hierro y del acero en cloruros fundidos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Bodalo Santoyo

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS.—SECCION DE QUIMICAS

T1
669.01
BOD

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



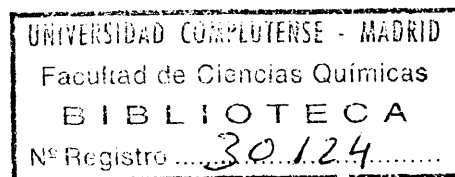
CORROSION DEL HIERRO Y DEL ACERO
EN CLORUROS FUNDIDOS

TESIS

para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias

por

ANTONIO BODALO SANTOYO



625402535
630897096

Instituto de Química Física "Rocasolano"

Madrid, enero de 1967

A M I E S P O S A

I N D I C E

PAG.

I.- INTRODUCCION

1.1.- INTERES TECNICO DE LOS PRO- BLEMAS DE CORROSION	1
1.1.1.- Beneficio de metales ligeros y reactores nucleares	1
1.2.- CORROSION DEL HIERRO Y ACERO EN SALES FUNDIDAS	7

II.- TECNICA EXPERIMENTAL

2.1.- MONTAJE DEL HORNO	12
2.1.1.- Cálculos	12
2.1.2.- Control de temperatura del horno	16
2.1.3.- Sistema de alimenta- ción	16

	<u>PAG.</u>
2.2.- CIRCUITOS ELECTRICOS DE TRABAJO.	16
2.2.1.- Galvanostático	16
2.2.2.- Potenciostático	17
2.3.- MATERIAL DE TRABAJO	18
2.3.1.- Célula	18
2.3.2.- Electrodo de trabajo ...	21
2.3.3.- Electrodo Auxiliar	23
2.3.4.- Electrodo de Referencia.	24
2.4.- PREPARACION DEL FUNDIDO	26
2.4.1.- Elección del Eutéctico	
LiCl-KCl	26
2.4.2.- Secado de las sales	27
 III.- <u>CORROSION QUIMICA DEL HIERRO EN EL EU- TECTICO CaLi-CaK FUNDIDO</u>	
3.1.- INTRODUCCION	31
3.2.- METODO DE TRABAJO	33
3.2.1.- Procedimiento seguido ..	33
3.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORRO- SION	37

	<u>PAG.</u>
3.4.- CINETICA DE LA OXIDACION	42
 IV.- <u>CURVAS DE POLARIZACION GALVANOSTATI-</u> <u>CAS</u>	
4.1.- INTRODUCCION	62
4.2.- METODO DE TRABAJO	64
4.2.1.- Parte experimental y procedimiento seguido.	64
A) Curvas de polarización con secado previo de las sales.	64
B) Curvas de polarización sin secado previo de las sales.	66
4.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RE- SULTADOS	69
4.4.- CINETICA DEL PROCESO	73
 V.- <u>CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTA-</u> <u>TICAS</u>	
5.1.- INTRODUCCION	90
5.2.- METODO DE TRABAJO	91
5.2.1.- Parte experimental y procedimiento seguido.	91
5.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RE- SULTADOS	92
5.4.- CINETICA DEL PROCESO	96

	<u>PAG.</u>
VI.- <u>CORROSION DEL HIERRO EN VAPORES DE</u>	
<u>LiCl-KCl</u>	
6.1.- INTRODUCCION	106
6.2.- METODO DE TRABAJO	111
6.2.1.- Parte experimental y pro- cedimiento seguido	111
6.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORROSION	112
6.4.- CINETICA DE LA CORROSION	117
VII.- <u>CORROSION QUIMICA DEL ACERO EN EL EUTEC-</u>	
<u>TICO LiCl-KCl FUNDIDO</u>	
7.1.- INTRODUCCION	133
7.2.- METODO DE TRABAJO	135
7.2.1.- Parte experimental y pro- cedimiento seguido	135
7.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORROSION	136
7.4.- CINETICA DE LA CORROSION	140
VIII.- <u>CURVAS DE POLARIZACION GALVANOSTATICAS</u>	
8.1.- INTRODUCCION	153
8.2.- METODO DE TRABAJO	154
8.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTA- DOS	157

	<u>PAG.</u>
IX.- <u>CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS</u>	
9.1.- INTRODUCCION	166
9.2.- METODO DE TRABAJO	166
9.2.1.- Parte experimental y pro- cedimiento seguido	168
9.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTA- DOS	169
9.4.- CINETICA DEL PROCESO	173
X.- <u>CORROSION DEL ACERO EN VAPORES DE</u>	
<u>LiCl-KCl</u>	
10.1.- INTRODUCCION	176
10.2.- METODO DE TRABAJO	179
10.2.1.- Parte experimental y pro- cedimiento seguido	179
10.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORRO- SION	180
10.4.- CINETICA DE LA CORROSION	186
XI.- CONCLUSIONES	194
XII.- BIBLIOGRAFIA	195

I.- ESTUDIO DE LA CORROSION DEL HIERRO Y ACERO

EN SALES FUNDIDAS

1.1.- INTERES TECNICO DE LOS PROBLEMAS DE CORROSION EN SALES FUNDIDAS

1.1.1.- Beneficio de metales ligeros y reactores nucleares.

Durante los últimos 20 años, el estudio Físico-Químico de sales fundidas ha sufrido una enorme expansión que ha ido ligada al sucesivo planteamiento de problemas de carácter técnico y científico motivado por la introducción, cada vez más amplia, del uso de sales fundidas en la Tecnología. Dentro del campo de la Físico Química de sales fundidas, ocupa la Electroquímica un puesto preeminente en la citada expansión.

El beneficio electroquímico de metales a partir de sales fundidas es cada vez de mayor importancia en la metalurgia moderna. Es bien conocido que los metales alcalinos litio, sodio y potasio, así como el aluminio, se obtienen en la industria exclusivamente por

electrolisis de fundidos (1), gran parte del magnesio es obtenido del mismo modo, e igualmente son conocidos los métodos industriales de obtención de berilio, tierras raras, titanio, zirconio y torio mediante electrolisis de sus sales fundidas. Los progresos en este campo indican que la aplicación de métodos electroquímicos en sales fundidas puede presentar grandes ventajas en la producción de otros metales no férreos y raros.

Simultáneamente con el desarrollo de la metalurgia en sales fundidas han aparecido los problemas de corrosión de metales en este medio. La corrosión de metales en soluciones acuosas ha sido uno de los temas más estudiados en Electroquímica, y sobre el cual existe una copiosa bibliografía, debido a su enorme interés técnico. Sin embargo, a causa de lo reciente de su desarrollo, el tratamiento de este problema en el campo de las sales fundidas es solo incipiente. Las dos esferas de aplicación técnicas en las que se ha presentado con mayor urgencia el estudio de la corrosión de metales en sales fundidas son la metalurgia de metales ligeros (magnesio, aluminio, berilio, litio, etc) a partir de fundidos y la construcción de reactores nucleares.

En el primer campo, el beneficio de metales ligeros a partir de sales fundidas (1) requiere un amplio conocimiento de la conducta de una serie de materiales frente a fundidos, de modo que se adquiriera una precisa información para la utilización y elección de ciertos metales y aleaciones en la construcción - de células, cubetas, electrodos y utensilios aplicados en la manufactura de ciertos metales. Igualmente es necesario este conocimiento para el tratamiento - térmico de productos metálicos manufacturados mediante baños fundidos (2). En ambos casos los problemas de corrosión son de gran significación.

Uno de los temas candentes de la tecnología moderna es la creación e instalación de reactores de fisión nuclear y es en este campo donde el uso de sales fundidas y los consiguientes problemas de corrosión, han alcanzado mayor importancia. Es sabido (3,4) que en los reactores nucleares se emplean como refrigerantes primarios o como intercambiadores de calor de estos refrigerantes, bien metales líquidos tales como el sodio, zinc, etc., bien eutécticos de halogenuros fundidos, tales como el $KCl-LiCl$, que poseen un bajo punto de fusión. Aún más esencial es la actuación de las sales fundidas en los reactores nucleares llamados de tipo homogéneo.

En este tipo de reactores, las sales fundidas se utilizan como disolventes del combustible o material de fisión y de los productos de fisión. Las ventajas de estos reactores líquidos frente a los sólidos ó heterogéneos estriban, entre otras en: una gran facilidad de reajuste de la concentración del combustible, trabajo a altas temperaturas con baja presión de vapor, amplio intervalo de temperaturas de operación, estabilidad de la estructura de las sales frente a la intensa radiación y lo más importante, posibilidad de operar con un proceso continuo mediante la separación de los productos de fisión indeseables del fluido circulante. Estos reactores han sido ensayados durante años en el Oak Ridge National Laboratories (E.U.) utilizando mezclas de fluoruros alcalinos y de uranio y torio fundidos (5).

Otra aplicación importante de los baños fundidos en los reactores nucleares tiene lugar en el tratamiento de los residuos de combustible de dichos reactores (6) especialmente en la extracción de los productos de fisión; así, en el reactor llamado de combustible con metal líquido (L M F R) que se ha estudiado en el Brookhaven National Laboratory, los productos de fisión del combustible uranio-bismuto líquido se extraen con el eutéctico $MgCl_2 - NaCl - KCl$. Con ello es posible ajustar el potencial de oxidación del eutéctico de modo que los elementos lantánidos -

sean oxidados por el $MgCl_2$ sin afectar el uranio; estos óxidos son eliminados con el sistema salino fundido mientras que la fase metálica es devuelta al reactor.

El problema más importante planteado en la construcción de estos reactores ha sido la elección de materiales apropiados que resisten la corrosión. Los metales más generalmente empleados en dicha construcción son los diversos tipos de aceros, hierro, circonio, cromo, níquel, grafito, berilio y las diversas aleaciones de estos metales. Tanto por razones de seguridad como por motivos económicos es evidente la transcendencia del conocimiento de la conducta de estos metales frente a los metales líquidos y las sales fundidas.

Junto a estas dos amplias esferas de aplicación, existen aún otros problemas de menor extensión pero no de menor significación técnica, tales como las pilas de combustión (fuel-cells) de transcendental importancia en la técnica aeroespacial (7), fijación de esmaltes de diversa composición sobre metales (8), agentes de fusión para la soldadura automática de metales no férreos (9), lubricantes salinos estables a altas temperaturas (22), etc., en los cuales el conocimiento de los fenómenos de corrosión en sales fundidas es esencial.

Esta breve descripción de los usos de las sales fundidas en la técnica moderna y del alcance de los problemas de corrosión inherentes a los mismos, demuestra con creces la necesidad de un mayor conocimiento de la conducta de diferentes metales, aleaciones y diversos materiales frente a los sistemas de sales fundidas, dada la gran importancia del tema para la industria.

Guiados por esta necesidad y atraídos por la - escasa información que se posee sobre el tema hemos elegido el estudio de la corrosión en cloruros fundidos del hierro y acero comercial P-111, metales de mayor accesibilidad económica y extenso uso en la - industria, con el fin de ampliar dentro de nuestras posibilidades los escasos conocimientos que se poseen en la actualidad sobre este problema.

Se ha elegido como sistema fundido el eutéctico:



el cual posee excelente estabilidad térmica, bajo - punto de fusión, excelente conductividad eléctrica, amplio margen de potenciales entre los límites de - descomposición anódico y catódico, buenas propiedades disolventes, las sales componentes económicas - y comunmente usadas en los reactores nucleares (10).

1.2.- CORROSION DEL HIERRO Y ACERO EN SALES FUNDIDAS.-

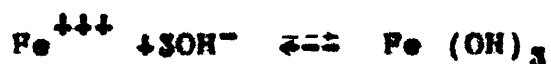
El estudio de la corrosión del hierro y acero en sales fundidas apenas ha sido iniciado. La mayor parte de los escasos trabajos publicados se limitan a la investigación de la corrosión química del hierro y acero en diversas mezclas y eutécticos de sales de metales alcalinos fundidos. La escuela rusa es la que ha prestado mayor atención a estos problemas, estudiando en general la corrosión química mediante el método clásico de inmersión de una muestra del metal en el baño fundido y observando la pérdida de peso, o sea la velocidad de corrosión, con el tiempo; al mismo tiempo estudia la influencia de la temperatura y de diversas sales añadidas al sistema sobre la velocidad de corrosión.

De este modo Kochergin y colaboradores han estudiado la corrosión del Fe en mezclas de nitratos y cloruros de metales alcalinos y alcalinotérreos fundidos (11), con mezclas de cloruros y carbonatos de los citados metales (12), en fluoruros y cloruros alcalinos y de calcio (13), en carbonatos alcalinos (14) y en mezclas de tetraboratos y fluoruros alcalinos (15). En todas ellas se establece de modo general que la velocidad de corrosión disminuye con el

tiempo, en algunos casos la adición o presencia de los iones Li^{+1} y Ca^{+2} aumenta la corrosión, igualmente la elevación de la temperatura aumenta la velocidad de corrosión. Los autores interpretan los fenómenos de corrosión como debidos a la presencia de trazas de H_2O en el fundido, el agua se disocia en H^+ y OH^- y el hierro pasa a la disolución,



con lo cual en subsiguientes etapas tendrán lugar las reacciones:



y el hidróxido se convertiría en óxido a esta temperatura. Los fenómenos de corrosión vendrían entonces determinados por los procesos de difusión de los iones H^+ u OH^- a la superficie del metal, según las condiciones del sistema fundido. La influencia de los iones de metales alcalinos y alcalino-térreos sobre la corrosión se debería a la mayor o menor fuerza polarizante de estos cationes, la cual determina el grado de adsorción de agua en los cristales y la subsiguiente hidrólisis de la -

sal, cuando se halla fundida, por la misma, con formación de hidróxidos y liberación de H^+ , que actúa como despolarizante de las microcélulas que se forman en la superficie metálica, según la teoría electroquímica de la corrosión en soluciones acuosas.

El mismo autor y colaboradores han estudiado la corrosión química del hierro en los sistemas binarios $MgCl_2 - KCl$, $CaCl_2 - NaCl$, $BaCl_2 - KCl$ (16); y en los eutécticos de cloruros alcalinos $LiCl - KCl$ y $KCl - NaCl$ (17), observando que la velocidad de corrosión del Fe disminuye con el tiempo y aumenta con la temperatura. Los autores suponen que la corrosión del metal está condicionada por la presencia de H_2O ó HCl , cuyas moléculas son retenidas por los cationes del baño. La disolución del Fe puede ser originada por procesos electroquímicos que van acompañados de la descarga de iones H^+ en la parte catódica de las microcélulas del metal y paso de iones de Fe^{+2} a la sal fundida en la parte anódica, según la teoría electroquímica de la corrosión ya citada.

Siguiendo el método expuesto, Stepanov (18) estudió la disolución de diversos aceros y aleaciones de níquel en la mezcla ternaria $MgCl_2 - KCl - NaCl$, repitiendo la observación de que la corrosión disminuye con el tiempo y aumenta con la temperatura. Al mismo tiempo demuestra que la resistencia de los aceros y aleaciones ensayadas frente a la corrosión

aumenta con el contenido en níquel.

Ulteriores trabajos de Tomazov (19) y Deviatkin (20) utilizan métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión del Fe en cloruros fundidos. El primero traza las curvas catódicas y anódicas del Fe en NaCl en función de la temperatura, las curvas anódicas demuestran que nunca se alcanza la pasividad del Fe, mientras que las curvas catódicas muestran que la reacción viene determinada por el proceso de difusión del despolarizante. Como despolarizante el autor emplea diversos iones y gases (NO_2^- , NO_3^- , O_2 , H_2O , etc.).

Deviatkin ha obtenido las curvas de carga catódicas del Fe en el baño $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ con una concentración variable de MgCl_2 . Las curvas muestran tres peldaños correspondientes: al potencial estacionario del Fe en el baño utilizado, al potencial de depósito de iones de Fe y el último el depósito de un catión alcalino. Los autores observaron que mientras el electrodo de Fe se mantenía en su potencial estacionario, cuyo valor dependía de la concentración de MgCl_2 , tenía lugar un desprendimiento de hidrógeno que proviene del H_2O absorbida por la sal de magnesio. Los autores interpretan la corrosión por el mecanismo electroquímico en el que el agua actúa como despolarimante.

Otros autores, Littlewood y colaboradores (21), han estudiado la corrosión de metales en cloruros desde un punto de vista teórico termodinámico, definiendo un potencial redox para el baño de cloruros fundidos y explicando la corrosión como producida por la diferencia de potencial entre el potencial redox y el de Nerst del metal sumergido en el baño. La corrosión se detiene cuando ambos potenciales son iguales.

Dado el escaso número de trabajos publicados, el estado incipiente de estos problemas y el enorme interés que posee para la industria el fenómeno de corrosión de metales en fundidos, nos proponemos emprender el estudio de la corrosión del hierro y acero en el eutéctico $\text{LiCl} - \text{KCl}$ fundido ya que ello facilitaría el empleo, conservación y selección de materiales en este medio.

II.- TECNICA EXPERIMENTAL

2.1.- MONTAJE DEL HORNO

2.1.1.- CALCULOS.

Con un tubo de alúmina refractaria, se construyó un horno vertical con los siguientes requisitos:

- 1) Que pudiese alcanzar los $1,000^{\circ}\text{C}$ de temperatura
- 2) Que el tiempo de calentamiento para alcanzar es ta temperatura fuese mínimo.
- 3) Que la temperatura de la zona en donde se realizasen los experimentos fuese uniforme.
- 4) Que permitiese un manejo cómodo de la célula de electrolisis y de los electrodos que hubieran de utilizarse.

En la construcción del horno se ha utilizado un tubo refractario de alúmina de 21 cm de longitud, 75 cm de diámetro interno y 14 cm de diámetro externo - en cuya pared y en sentido longitudinal, tiene unos conductos de 1 cm de diámetro dentro de los cuales - van alojadas las resistencias.

La boca inferior del tubo está cerrada con un refractario circular en donde va alojada una resistencia en espiral, con objeto de evitar pérdidas - por esa zona y conseguir una temperatura homogénea en la misma. Dadas las características de la red - se calculó el horno para un consumo de energía de 1,600 W, el cual se distribuyó entre dos resistencias, que soportan una potencia de 600 W cada una, colocadas en el tubo y otra para 400 W en el fondo, conectadas todas ellas en paralelo. Como fuente de energía se utilizó la red de corriente alterna a través de un variac de tensión de 250 V de entrada y salida variable entre 0-250 V, siendo su intensidad máxima 15 A. y potencia 3.75 Kw.

Las resistencias con un consumo de 600 W están formadas por un kilo Kanthal D de 0.6 mm de ϕ , la de 400 W por un kilo del mismo tipo de 0.4 mm. Dichas resistencias poseen las características de 4.77 Ω /m y 10.74 Ω /m a 20°C, respectivamente.

Las curvas de variación de la resistencia -- con la temperatura para el tipo de hilo indicado señalan que hay que multiplicar estos valores por el factor 1,068 para su uso a 1,000°C.

El calculo de la resistencia total mínima necesaria para el horno se realiza mediante la expre-

ción:

$$R_T = \frac{V^2}{W} \text{ donde } R_T = \frac{220^2}{1,600} = 30.2 \Omega$$

Como las resistencias están colocadas en paralelo:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{2/3 R_1}$$

donde R_1 indica la resistencia lateral y el último término la resistencia de la base que hemos supuesto igual a $2/3 R_1$. Entonces:

$$R_1 = 105.7 \Omega \text{ y } 2/3 R_1 = 70.46 \Omega$$

A partir de estos valores se calcula la longitud del hilo Kanthal:

$$r_1 = (R/m) 1,000^\circ\text{C. Kanthal D de } 0.6 \text{ mm de } \phi = 4.77 \times \\ \times 1.068 = 5.0943 \Omega/m (1,000^\circ\text{C}).$$

$$L_1 = \frac{R_1}{r_1} = \frac{105.7}{5.0943} = 20.74 \text{ metros.}$$

$$r_2 = (R/m) 1,000^{\circ}\text{C. Kanthal D de } 0.4 = 10.74 \times 1.068 = 11.4703$$

$$L_2 = \frac{2/3 R_1}{r_1} = \frac{70.46}{11.4703} = 6.14 \text{ metros.}$$

Las resistencias fueron enrolladas en forma de espiral y luego estiradas hasta alcanzar la longitud total de los canales del tubo refractario de que disponemos. La resistencia del fondo estaba dispuesta - también en el refractario en forma espiral.

Se construyó un tambor de chapa de aluminio de 2 mm de espesor con una altura de 30 cm y un diámetro externo de 46 cm concéntrico e interior a este tambor se colocó un tubo cilíndrico del mismo metal, de 40 cm de diámetro y 30 cm de altura. El espacio - entre el cilindro refractario y el de aluminio se rellenó de vermiculite. El aislamiento entre los dos - cilindros metálicos se hizo con lana de vidrio.

Los extremos de las resistencias se insertaron mediante aislantes adecuados en la tapa del tambor de aluminio de manera que las conexiones de las mismas se realizasen con la máxima facilidad.

La diferencia de altura entre el tambor y el cilindro refractario se suplió apoyando éste sobre una

pila de discos de cartón de amianto de tal manera que la boca del refractario estuviera a solo 2 cm por debajo de la abertura de la tapa del tambor.

2.1.2.- CONTROL DE TEMPERATURA DEL HORNO

Las temperaturas se midieron mediante un par termoelectrónico cromel-almel, y se registraron y controlaron mediante un relé de 125 V y 18 A. y un registro automático Leeds and Northrup.

2.1.3.- SISTEMA DE ALIMENTACION

Se empleó como fuente de energía la red de corriente alterna a través del autotransformador antedicho, unido a un voltímetro y un amperímetro que se leían respectivamente la tensión y la intensidad de la corriente de calefacción.

2.2.- CIRCUITOS ELECTRICOS DE TRABAJO

2.1.- GALVANOSTATICO

El trazado de las curvas de polarización se realiza mediante un circuito convencional galvanostático. La corriente continua es suministrada por siete baterías colocadas en serie, dos de 6 voltios y 5 de 2 - voltios. Estas baterías van conectadas a dos reostatos de 500 Ω , colocados en cascada, y un tercero de

100 Ω unido en serie con los anteriores. Un sistema de conmutadores permite colocar las baterías en posición de trabajo, de descanso o de carga.

Las medidas de la intensidad de corriente aplicada a la célula electrolítica se realizan con un microamperímetro intercalado entre los reostatos y el electrodo de trabajo.

Los potenciales del electrodo de trabajo en las curvas de polarización galvanostáticas, se miden con un potenciómetro Tinsley, alimentado con una batería de 2 V. Esta batería está también conectada a un sistema conmutador que permite colocarla en posición de trabajo, reposo ó carga.

Los potenciales de electrodo se miden frente al electrodo de referencia Ag/AgCl, el cual se describe en la sección correspondiente.

2.2.2.- POTENCIOSTATICO

Para el trazado de curvas potencioestáticas, con valores estacionarios del potencial se usa un potencioestado Wenking tipo 6439 Tr, 125 V 50 Hz, con un microamperímetro incorporado y tiempo de respuesta 10^{-5} segundos.

Con el objeto de evitar posibles "parásitos", los cables de conexión de la célula electrolítica con el potencioestado están apantallados.

A efectos de seguridad y antes de cada serie de experimentos, el potencióstato fué calibrado con una pila Weston exterior al mismo.

2.3.- MATERIAL DE TRABAJO

2.3.1.- CÉLULA

La célula (figura 1) está construida con un tubo Pirex de 5.5 cm de \varnothing externo, de fondo redondo y una altura aproximada de 40 cm. Dicha célula posee la suficiente amplitud para permitir el manejo cómodo de los electrodos.

El sistema de cierre esmerilado de esta célula - permite la realización del vacío para el secado de sales y el trabajo en atmósfera inerte, exenta en lo posible de O_2 y H_2O .

La célula está cubierta por un capuchón que ajusta sobre la cabeza de la misma.

Los electrodos de trabajo y auxiliar, T y A, respectivamente van soldados a unos tubos de vidrio Pirex en forma de embolo con una zona esmerilada que permite el cierre perfecto de la célula y el desplazamiento en sentido vertical de los mismos.

El electrodo de referencia va alojado en un tubo Pirex unido a la cabeza de la célula y dividido en su

centro en dos secciones, unidas por un esmerilado, lo cual permite el cambio de la parte inferior, - más expuesta a roturas, sin alterar para nada la - estructura general de la célula.

Las llaves en el cuerpo y capuchón de cierre de la célula permiten hacer el vacío simultáneamente en los dos compartimentos de la misma con objeto de evitar el deslizamiento de los electrodos de trabajo y auxiliar, por acción de la presión del - aire en la zona del capuchón, en caso de que se regulara el vacío sólo en la parte inferior. Esto último evita la introducción de los electrodos en el eutéctico fundido antes de iniciar los experimentos.

La creación de estas dos cámaras de vacío además de igualar las presiones y evitar que se introduzcan los electrodos en el baño permite obtener un alto vacío para el secado de sales, ya que el cierre en los esmerilados tubulares si bien es bueno - para conseguir una atmósfera inerte, no lo es tanto para trabajar a alto vacío.

Para experimentos a temperaturas superiores a 600°C se utilizó una célula de cuarzo de las mismas características que la anterior que lleva acoplada la misma cabeza y el mismo capuchón que aquella.

En los ensayos de corrosión química, lo mismo en fase líquida que en fase gaseosa, se usan estas

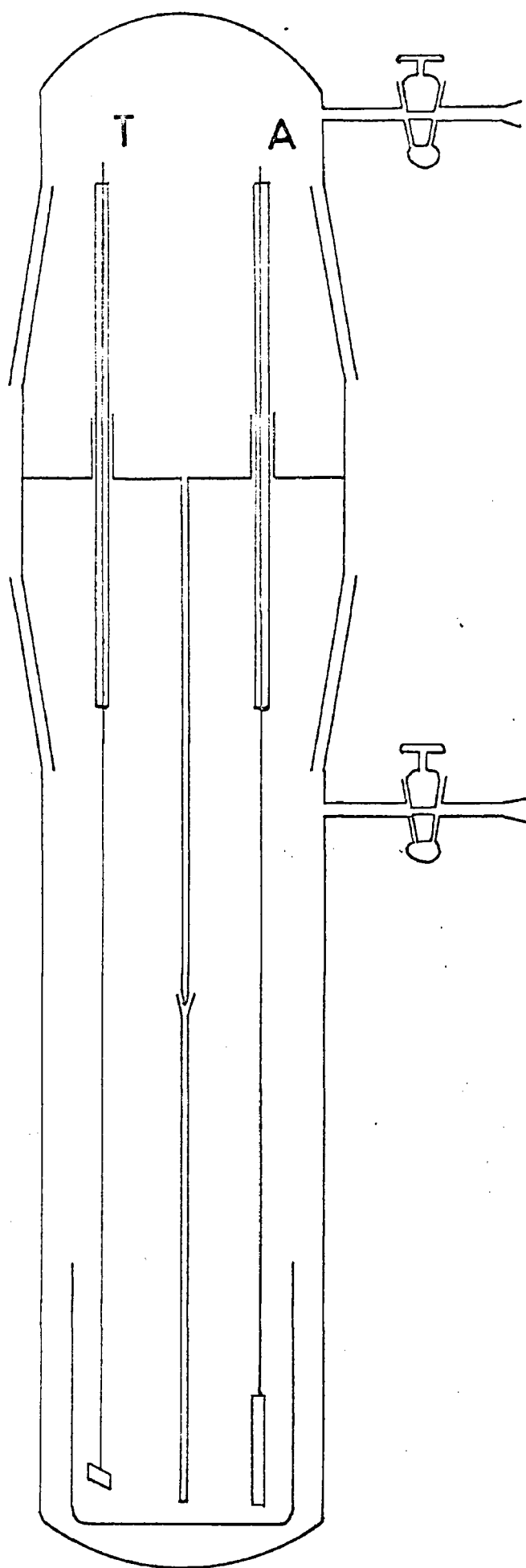


Fig. 1

mismas células en las que la cabeza es sustituida por otra en la que en lugar de tener las tubuladuras especiales para el movimiento de los electrodos tiene unos agujeros de 10 mm. de diámetro que permiten introducir y suspender las muestras tanto si el experimento es - realizado en atmósfera abierta como en vacío.

2.3.2.- ELECTRODO DE TRABAJO

Como el objeto de este trabajo es estudiar la corrosión del hierro y acero en medios fundidos, - se ha utilizado siempre como electrodo de trabajo una lámina de uno de estos metales. En los estudios electroquímicos, la lámina tiene una superficie de 1 cm² y en los de corrosión, lo mismo en fase líquida que gaseosa, de 2 cm².

La lámina va unida mecánicamente con un hilo - de wolframio de 1 mm de diámetro a través del cual se hace la conexión correspondiente.

Para el trabajo en vacío este hilo va soldado a un tubo capilar de vidrio que tiene una zona empujable de 10 cm. de longitud, que ajusta convenientemente a modo de émbolo con otro tubo, también empujable, que se halla, como ya vimos, en la cabeza de - la célula.

En los ensayos a presión atmosférica se utilizó sólo la muestra unida al hilo de wolframio.

El hierro utilizado en los ensayos es Armeo - ($\% C < 0.04 \%$) pulido químicamente con una disolución formada por 80 ml de H_2O destilada, 20 ml de disolución de ácido oxálico (100 g/l) y 4 ml. de peróxido de hidrógeno al 30 %. La muestra se mantiene sumergida durante 15 minutos a una temperatura de $-35^{\circ}C$.

Las características del acero utilizado son las siguientes:

Grupo	P-111
Tipo	Aceros al C.

Tratamientos térmicos

<u>Forja</u>	<u>Recocido</u>	<u>Temple</u>
<u>$^{\circ}C$.</u>	<u>$^{\circ}C$. Enfriamiento.</u>	<u>$^{\circ}C$. Enfriamiento</u>
1,500	550 Al Aire	900
900	700	910 Al aire

Normalizado 900-940 $^{\circ}C$.

Recocido de regeneración. 875-925 $^{\circ}C$.

Composición química

<u>% C</u>	<u>% Si</u>	<u>% Mn</u>	<u>% S</u>	<u>% P</u>
0,10	0,15	0,30	0,005	0,005
0,20	0,30	0,50		

Este acero se pule de la misma manera indicada para el Fe.

2.3.3.- ELECTRODO AUXILIAR

Como electrodo auxiliar se usa una barra de grafito que no es atacado por los productos de la electrólisis ni por las sales fundidas con lo que se evita la contaminación del baño por elementos extraños a aquellos que son objeto de estudio.

En los ensayos que no es necesario el uso de vacío, el electrodo consiste en una barra de grafito, enfundada en un tubo de alúmina vitrificada para evitar el contacto con el electrodo de trabajo.

En los trabajos a vacío, la conexión del electrodo de grafito se realiza con un hilo de cobre que a su vez va soldado a uno de wolframio, con objeto de soldar este último al extremo del tubo esmerilado que hemos descrito anteriormente. El grafito, en este caso, va enfundado también, en un tubo de alúmina para evitar contactos entre los electrodos.

2.3.4.- ELECTRODO DE REFERENCIA

Para medir los potenciales se requiere un electrodo de referencia que sea constante, reproducible y reversible.

En este baño de cloruros se utilizó el electrodo descrito y estudiado por Bockris y Col. (23).

Consiste en un tubo de vidrio Pyrex de 8 a 10 mm de diámetro, cerrado por un extremo en el que se adelgazan las paredes para permitir el paso de iones a través de las mismas. Dentro del mismo se halla una disolución de AgCl (0.01 fracción molar) en el eutéctico LiCl-KCl (58 % LiCl, 42 % KCl en moles). Sumergido en la disolución se halla un hilo de plata de 5 cm de largo y 2 mm de ϕ soldado a un hilo de cobre a través del cual se conecta el potenciómetro. Antes de su uso, el hilo de Ag se mantiene algún tiempo en agua caliente y luego se seca con acetona.

La fracción molar de AgCl en la disolución no debe exceder de este valor, para evitar cierto potencial de difusión de los iones Cl^- que aparecen a mayores concentraciones.

El electrodo metálico de plata, aparte de estar sumergido completamente en el fundido, no requiere una especial protección del aire, ya que como se sabe el -

óxido de plata se descompone a 300° , por lo que este metal a altas temperaturas siempre presenta una superficie limpia.

2.4.- PREPARACION DEL FUNDIDO

2.4.1.- ELECCION DEL EUTECTICO LiCl-KCl

Los cloruros de los metales alcalinos poseen - excelente estabilidad térmica, buenas propiedades - disolventes, excelente conductividad eléctrica y un amplio margen de potenciales entre los límites de - descomposición anódico y catódico. Estas propiedades junto con su fácil adquisición comercial y comodidad de preparación, les hacen ocupar un lugar preferente entre los disolventes utilizados en el estudio electroquímico con sales fundidas.

El principal inconveniente de los cloruros alcalinos es su punto de fusión elevado (P.F. NaCl - 800°) (P.F. LiCl 601°C), por lo cual se utilizan más generalmente sus eutécticos.

NaCl	25 %	LiCl	75 %	546°C	
NaCl	50 %	KCl	50 %	658°C	Fracción molar
KCl	42 %	LiCl	58 %	354°C	

Se ha elegido el de KCl-LiCl como más interesante por su bajo punto de fusión, ya que permite fácil

manipulación en células de vidrio Pyrex hasta 600°C.

En este baño fundido la zona de potenciales utilizables está limitada por las reacciones:



que representa un intervalo de potenciales de alrededor de 3 V. Aunque presenta ciertos inconvenientes tales como el manejo del LiCl que es muy higroscópico, es el disolvente ideal para emplear en baños fundidos desde el punto de vista experimental (24).

Las sales utilizadas en este trabajo son KCl, -- de marca Merck y LiCl, Fluka, pro-análisis de pureza suficiente, por lo que no es necesario someterlas a un proceso de purificación ulterior.

Pesadas las cantidades equivalentes de LiCl y - KCl proporción en peso 1 gr. de LiCl por 1.22 de KCl, es conveniente hacer la mezcla lo suficientemente homogénea para que el LiCl de P.F. = 601°C pueda disolverse con mayor facilidad al KCl P.F. mayor (770°C), y formar el eutéctico.

2.4.2.- SECADO DE LAS SALES

La puesta a punto de un procedimiento de secado de estas sales que nos garantizará la ausencia total de agua en el baño y al mismo tiempo no presentase grandes dificultades ó fuese excesivamente laborioso, ha requerido gran parte de nuestra atención y originado numerosos ensayos por nuestra parte.

La bibliografía ofrece diversos procedimientos de secado según los distintos tipos de sales empleados y fines propuestos. Algunos de ellos han sido experimentados por nosotros y se han rechazado bien porque no han conseguido la eliminación de humedad, de modo que se aprecie en los resultados experimentales, o bien porque no han logrado establecer condiciones experimentales reproducibles en el sistema salino estudiado.

Con todo ello, sin embargo, se llegó a la conclusión de que de todos los procedimientos propuestos, los que rendían mejores resultados eran aquellos en que el agua, que tratábamos de eliminar, era extraída combinando la acción del vacío y la temperatura.

Nuestros primeros intentos consistieron en realizar el vacío con una bomba rotatoria donde la presión mínima alcanzada nunca bajó de 10^{-2} mm Hg. Se prosiguieron dichos ensayos aumentando sucesivamente el tiempo de acción de la bomba y elevando la temperatura.

De esta manera llegamos hasta un tiempo de vacío de 8 horas y temperatura de 400°C , sin conseguir que este procedimiento fuera suficientemente efectivo.

La comprobación de la presencia de humedad en el fundido fué hecha en todos los casos trazando las curvas de polarización con un electrodo de Pt, frente al de referencia Ag/AgCl, según indicaciones de G. Delarue (25). En presencia de agua se obtenía una onda correspondiente a la difusión de la misma en el fundido, que desaparece en ausencia de esta.

Considerando que se podría necesitar un vacío mayor, entre 10^{-4} - 10^{-6} mm Hg, se montó una bomba difusora de mercurio de doble acción.

Las presiones fueron medidas en la bomba difusora, con un manómetro Mc.Leod, calibrado convenientemente. El mercurio fué calentado con una resistencia de 250 W de consumo, alimentada a través de un autotransformador de 125 V. Los vapores acuosos se condensaron en una "trampa" enfriada con aire líquido -

y el vacío auxiliar de la difusora fué producido por una bomba rotatoria.

La bomba de difusión, la rotatoria y la corriente de refrigeración están conectadas entre sí, por medio de un circuito eléctrico, que la interrupción fortuita del funcionamiento de uno cualquiera de ellos, paraliza todo el sistema de vacío, evitando un ulterior deterioro de alguna de sus partes.

Conseguido el vacío de 10^{-5} - 10^{-4} mm Hg, se fué aumentando gradualmente el tiempo de mantenimiento de dicho vacío y la temperatura hasta un máximo de 8 horas y 400°C , respectivamente. No se utilizaron mayores tiempos y temperaturas, debido a que el vidrio Pyrex se reblandece al alcanzar estos valores y por acción del vacío, la célula se rompe o deforma. Después de aplicado este procedimiento de secado se trazaron las correspondientes curvas de polarización, probándose que el método era bastante efectivo ya que no aparecía onda de difusión alguna en las citadas curvas.

Posteriormente se observó que si se realizaba un secado previo de estas sales a una temperatura mientras se hacía el vacío con una bomba rotatoria, se podía disminuir el tiempo de acción de la bomba de difusión en el procedimiento general de secado. A partir de estos resultados se adoptó como procedimiento de secado el que se detalla a continuación:

En una primera etapa tiene lugar un presecado de las sales en una estufa especial de vacío "Heraeus", haciendo vacío con una bomba rotatoria. Dicho presecado se realiza a 200°C y 10^{-2} mm Hg durante 2 horas con objeto de eliminar el agua de adsorción de las sales y la de cristalización, si se utilizaran sales que la contuviesen.

En una segunda etapa, el crisol con las sales pesadas y dispuestas para efectuar el experimento, se introduce en la célula de trabajo y se somete a una temperatura de 400°C y a un vacío que varía entre 10^{-4} y 10^{-5} mm Hg, durante un período de dos horas.

Transcurrido este tiempo las sales se funden a 600°C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas antes de proceder a la realización del experimento. Aunque el uso de temperaturas más altas hubiese acelerado el proceso de eliminación de las trazas de agua, se comprobó que a tales temperaturas ocurría simultáneamente una fuerte evaporación del eutéctico.

III.- CORROSION QUIMICA DEL HIERRO EN EL EUTECTICO

CaLi-CaK FUNDIDO.-

3.1.- INTRODUCCION

Según la bibliografía citada en la Introducción se han realizado solo unos pocos estudios sobre la - corrosión química de muestras de Fe sumergidas en di- versas mezclas y eutécticas de cloruros de metales - alcalinos y alcalino-térreos (16), (20), (26), (27), así como en estos cloruros simples fundidos (19); en todos ellos se han utilizado métodos gravimétricos - y de medidas de P.E.M. frente a un electrodo de refe- rencia. Aún más escasas son las referencias respecto a la corrosión química de dicho metal en el eutécti- co KCl-LiCl, (17). En este trabajo los autores estu- dian la corrosión del Fe mediante el trazado de iso- termas de la velocidad media de corrosión en su va- riación con el tiempo, a 700°C, y posteriormente, - la variación de dicha velocidad en función de la - temperatura en el intervalo de 450 a 700°C. Las cur- vas muestran una disminución de la velocidad de corro- sión con el tiempo, desde un valor de unos 3 mg.cm⁻². h⁻¹ a una velocidad de 1 mg.cm⁻².h⁻¹, que permanece estacionaria a partir de las seis horas, y un incre- mento de la misma al elevar la temperatura.

Por comparación de estos resultados con los obtenidos en otros eutécticos ó mezclas binarias de cloruros que difieren en sus cationes, se demuestra que el grado de corrosión aumenta con la acción polarizante de los cationes del fundido y por lo tanto es mayor en los baños que tienen iones Li^+ . Dicha acción polarizante origina una mayor o menor capacidad de absorción de moléculas de agua o compuestos que se utilizan en el secado de las sales, con lo cual las condiciones de secado del eutéctico afectaría de modo notable la velocidad de corrosión del hierro.

Efectivamente, investigaciones realizadas con un grado variable de secado de sales confirmó que la corrosión era menor al aumentar el tiempo de secado del eutéctico. Los autores interpretan la corrosión del Fe en este baño mediante un proceso electroquímico, por el cual el Fe pasa a la solución en forma iónica en la parte anódica de las microcélulas de la superficie metálica de la muestra, mientras que en la parte catódica se descargan iones H^+ procedentes de la hidrólisis de las sales por trazas de agua o del HCl y NH_4Cl utilizados en el secado de la sal. De aquí, que el procedimiento del secado de la sal tenga una gran importancia.

Ante la escasez e insuficiencia de estos resultados, y la gran importancia que ha adquirido el eutéctico LiCl-KCl en el tratamiento térmico de productos metálicos y preparación de fundentes, se ha emprendido una amplia investigación con objeto de dilucidar los procesos que rigen la corrosión química - del hierro y acero comercial en este medio, la influencia del secado y de la temperatura, y la energía que determina los mismos. La preparación y procedimientos de trabajo empleados se detallan a continuación:

3.2.- METODO DE TRABAJO

3.2.1.- Procedimiento seguido

En el estudio de la corrosión química del Fe y acero en el eutéctico citado, se parte de las sales LiCl y KCl preparadas según se describe en el apartado de técnica experimental. Se pesan las cantidades correspondientes en la proporción necesaria para formar el eutéctico, con un peso total de fundido - de unos 40 gr, renovando el baño en cada experimento. Después de mezclar bien las sales, se introducen en un crisol de porcelana sin vidriar, el cual a su vez se introduce en la célula de trabajo. Esta célula se cierra herméticamente con el casquete de vidrio Pyrex, ya descrito, adaptado para la obtención del vacío, y se procede a la consecución del mismo,

simultáneamente se calienta el horno hasta la temperatura de 400°C . Una vez alcanzada esta temperatura, y con las sales en el crisol aún no fundidas, se somete el sistema a un vacío de 10^{-5} mm de Hg durante dos horas. Transcurrido este tiempo se eleva la temperatura a 600°C , se desconecta la bomba de vacío y se mantiene la sal en estas condiciones, sin conectar el sistema al aire, durante otras dos horas. En este intervalo de tiempo el eutéctico ya está fundido y ocurre una ligera evaporación de las sales que no afecta en gran manera el estado y cantidad del baño.

Finalizada la evaporación a 600°C , se procede a establecer la temperatura de trabajo, y una vez alcanzada se introduce nitrógeno en la célula, se retira el casquete de cierre y se colocan las muestras de hierro que van a someterse a la corrosión, las cuales se sumergen en el baño.

A continuación, la célula se conecta de nuevo a la bomba de vacío, la cual permanece actuando todo el tiempo del experimento. El vacío obtenido oscila siempre en torno al valor citado anteriormente de 10^{-5} mm Hg. La introducción de N_2 en la célula durante la introducción de las muestras tiene por objeto evitar una excesiva entrada de aire, y con ello trazas de humedad, en el sistema.

El programa de secado se lleva a cabo en todos aquellos experimentos en que se intenta eliminar un máximo de humedad y estudiar la influencia de trazas de agua absorbida. Con ello se ha pretendido establecer un procedimiento "standard" de secado que fijase unas condiciones iniciales idénticas en este tipo de experimentos.

En los casos en que no se precisa el procedimiento de secado, el crisol con el contenido correspondiente de las sales se somete directamente a la temperatura de 600°C en atmósfera abierta. Conseguida la fusión de las sales y la formación del eutéctico, se establece la temperatura del experimento, se colocan las muestras de hierro y se introducen éstas en el baño, con lo cual se inicia el experimento deseado.

Las muestras de hierro, consisten en unas pequeñas láminas rectangulares de 2 cm^2 de superficie y 1 mm de espesor, que convenientemente pulidas por el procedimiento ya indicado y cuidadosamente secas por lavados con acetona, se unen mecánicamente a un hilo de wolframio con objeto de facilitar su sumersión en el baño, así como, finalizado el experimento su recuperación.

Transcurrido el tiempo de experimentación, se extraen las muestras de la célula y se introducen

en un recipiente con agua con el fin de disolver los residuos salinos que queden adheridos. Separadas las láminas de los hilos de wolframio soporte, y perfectamente secas y limpias, se procede a su pesada y al cálculo de la velocidad media de corrosión durante - el ensayo.

Como estos valores no son perfectamente reproducibles, es necesario conocer su dispersión estadística, para ello se trataron simultáneamente 10 muestras de Fe de idénticas dimensiones, los valores finales de corrosión fueron bastantes coincidentes, - por lo cual se utilizó la media aritmética de la pérdida de peso del Fe en el cálculo de las velocidades medias.

3.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORROSION

Se han realizado una serie de experimentos con láminas de hierro en el baño LiCl-KCl a temperaturas de 400, 500, 700 y 800°C.

La influencia de las trazas de humedad existentes en el eutéctico se ha estudiado repitiendo los experimentos en las mismas condiciones, con el fundido sometido previamente al tratamiento de secado descrito anteriormente.

De este modo se han obtenido las curvas de variación de la velocidad de corrosión en función del tiempo mediante un método gravimétrico. Las velocidades de corrosión se han calculado como valores medios, a partir de la pérdida de peso por cm^2 de la muestra dividida por el tiempo que ha estado sumergida en el fundido. Se ha tomado una unidad de tiempo la hora y como unidad de peso mg, quedando así las velocidades medias expresadas en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. El tiempo de duración de los experimentos ha variado según la rapidez con que la velocidad media de corrosión adquiría un valor estacionario, oscilando entre un mínimo de 15 minutos y un máximo de 12 horas.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 2 y Figura 3, donde se recogen los procesos de

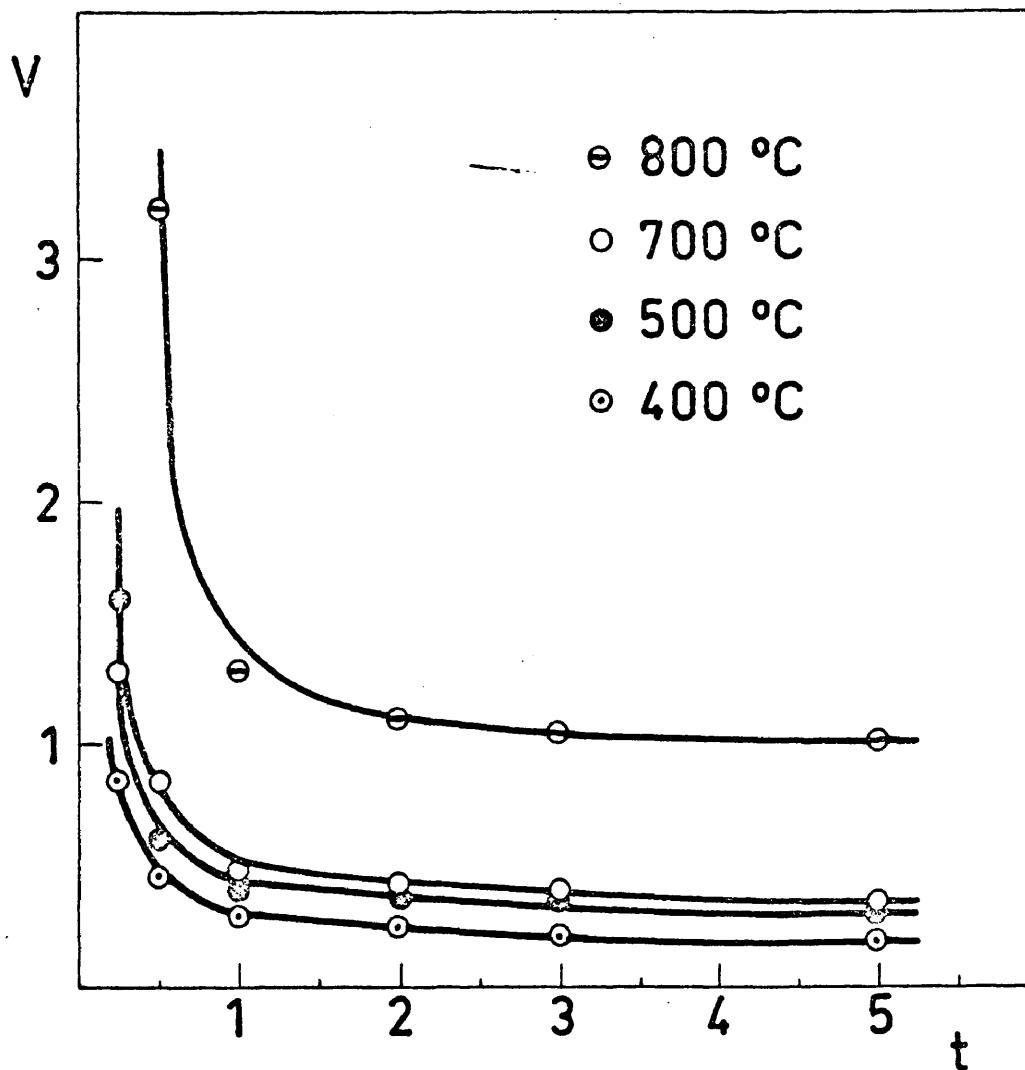


Fig 2 t =horas V =mg/cm²·h

Fase Líquida

Hierro

Secado

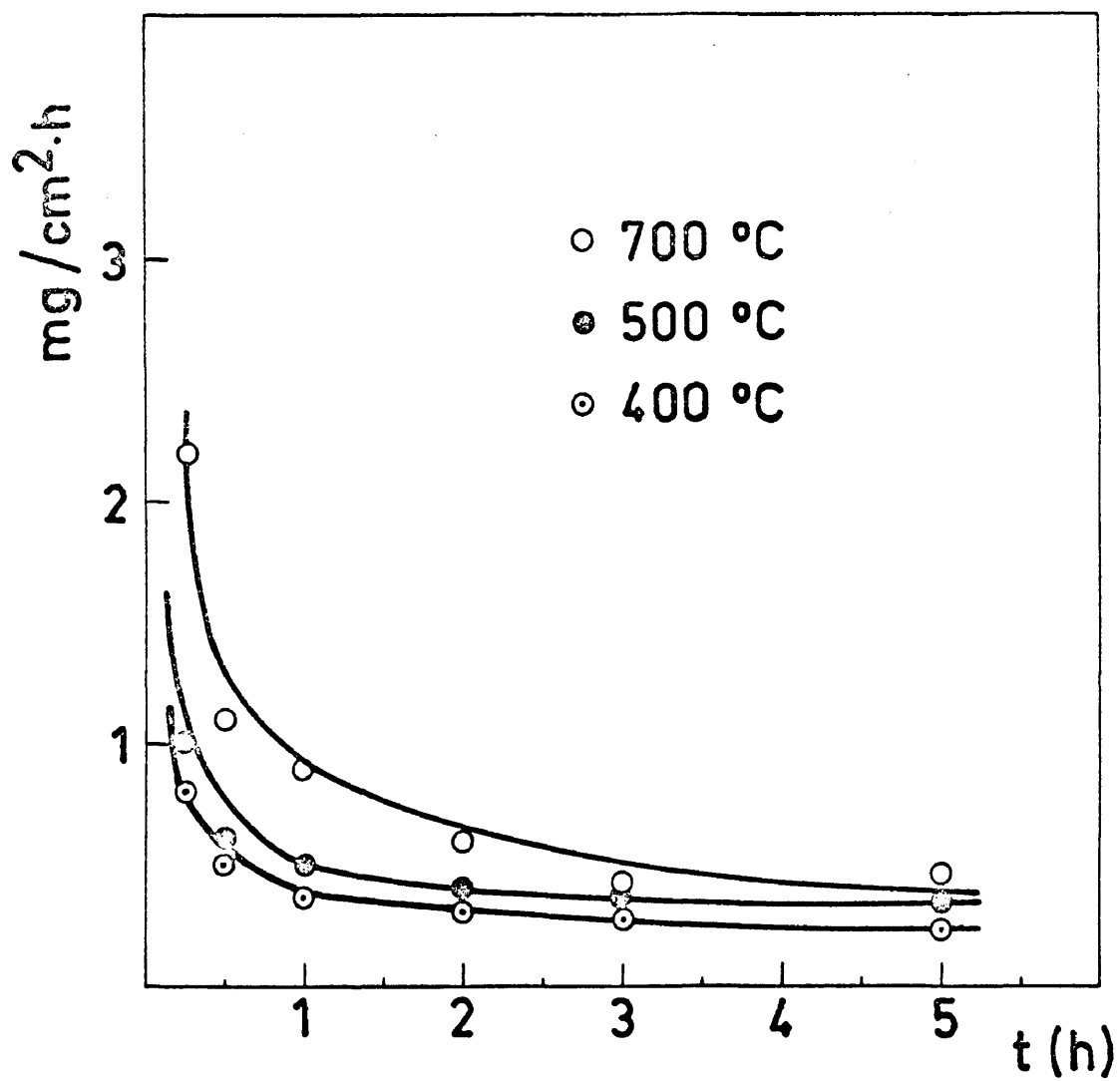


Fig 3

Fase líquida

Hierro

Sin secado

corrosión en baños no deshidratados y en fundidos sometidos al tratamiento de secado, respectivamente. En ambas figuras se puede observar que las isoterms de corrosión son de tipo semejante en el intervalo de temperaturas estudiado, en ambas condiciones experimentales. En una misma isoterma, la velocidad de corrosión disminuye rápidamente en la primera hora de inmersión de la muestra y después decrece lentamente con el tiempo tendiendo a un valor constante. Al elevar la temperatura, las velocidades de corrosión aumentan de modo perceptible en los dos casos de sistemas fundidos con diferente grado de humedad.

Una comparación detallada de las mismas isotermas en ambos sistemas fundidos demuestra que, en los baños cuyas sales han sido sometidas al tratamiento de desecación, la velocidad de corrosión es menor - que en las no deshidratadas, siendo esta diferencia pequeña a 400°C y aumentando con la temperatura.

Los valores de corrosión obtenidos coinciden - con bastante exactitud con los publicados por Kochengin y col. (17) de 0,5 a unos $3 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para el mismo sistema; igualmente son del mismo orden - que los obtenidos generalmente en la corrosión de hierro y aceros en otros sistemas de sales fundidas ya sean eutécticos de mezclas de cloruros u oxisales.

Si se consideran los valores de corrosión observados para distintos tipos de hierro y aceros con disoluciones acuosas de estas mismas sales (28, 55) destacan notablemente las altas magnitudes de la velocidad de corrosión en medios fundidos frente a la de los medios acuosos ya que llegan a ser aquellos en la mayoría de las curvas unas 20 veces mayores y aún superiores a este múltiplo.

3.4.- CINETICA DE LA OXIDACION

Desde los primeros estudios (29) sobre disolución del Fe en sales fundidas se comprobó que este metal no desplazaba a los metales alcalinos en los cloruros fundidos sino que la disolución se realizaba a través de procesos electroquímicos, formándose en general óxidos insolubles en el fundido.

El proceso de oxidación de Fe en sales fundidas se puede estudiar de modo semejante a la oxidación de metales en ambiente gaseoso o en soluciones acuosas. A partir de las isotermas de la velocidad de corrosión se pueden calcular las curvas de variación de la pérdida de peso de la muestra de Fe con el tiempo, de la forma de estas curvas junto con una consideración de las condiciones experimentales en que tiene lugar el proceso de oxidación se pueden elegir y ensayar las ecuaciones cinéticas que parecen más apropiadas para la descripción del fenómeno observado.

Entre las varias ecuaciones cinéticas propuestas teóricamente (30) y empíricamente (31) para la oxidación de metales y aleaciones en medios gaseosos ó líquidos, la que presenta un aumento parabólico de la corrosión en función del tiempo es la

que prácticamente ha sido comprobada con más frecuencia para todos los metales en un apropiado - intervalo de temperatura. Esta ecuación se deduce bajo los supuestos de que el proceso de corrosión es regido por el libre paso de partículas ó huecos a través de la película de corrosión, siendo sus - velocidades inversamente proporcionales al espesor de la misma, y siendo a su vez el movimiento de dichas cargas dirigido por un gradiente de potenciales. Esta ecuación se cumple generalmente a altas temperaturas en las que las partículas poseen una mayor energía cinética que les permite superar las correspondientes barreras de potencial y donde el gradiente de potencial electroquímico pertenece en la mayoría de los casos a un potencial eléctrico. De este modo, Wagner, Hoar y Price (30) han calculado teóricamente las constantes de velocidad de - las leyes parabólicas que controlan la oxidación del cobre admitiendo, bien que los gradientes de - potencial son puramente eléctricos ó bien parcialmente eléctricos y químicos, con gran concordancia con los valores obtenidos experimentalmente.

Se ha observado que la oxidación de metales y aleaciones raras veces obedece solamente a una - determinada ecuación cinética, en la mayoría de los casos el mecanismo del proceso de oxidación varía con la temperatura ó con el tiempo, ó bien parece

descrito por una combinación de ellos.

Así, es bastante común (31) que la corrosión de un metal se inicie siguiendo una ley parabólica - y con el transcurso del tiempo se convierte en un - proceso que varía linealmente con el tiempo. Esta - combinación es tan frecuente que se le denomina ley para-lineal.

En el estudio de la corrosión del Fe en un baño del eutéctico LiCl - KCl fundido, sometidos - ó no al tratamiento de secado, se ha comprobado - que la velocidad de corrosión está determinada por una función parabólica del tipo $g^2 = K t$, donde g representa la pérdida de peso de la muestra, t el tiempo y K una constante que depende de la temperatura.

En la Figura 6 se representa g^2 en $(mg.cm^{-2})^2$ en función del tiempo en horas, a temperatura de - 400° y 500°C, de muestras sumergidas en baños no sometidos al vacío. Se observa, que a tales temperaturas se obtienen las correspondientes líneas rectas - interrumpidas por un punto de inflexión que inicia - un cambio de pendiente, dicho cambio tiene lugar - apróximadamente a las dos horas de comenzado el experimento. Este cambio de coeficiente angular de la - recta responde a un cambio de mecanismo en el proce-

so de corrosión durante el transcurso de la misma,
aunque ambos mecanismos originan un mismo tipo de
ley cinética para el proceso en cuestión.

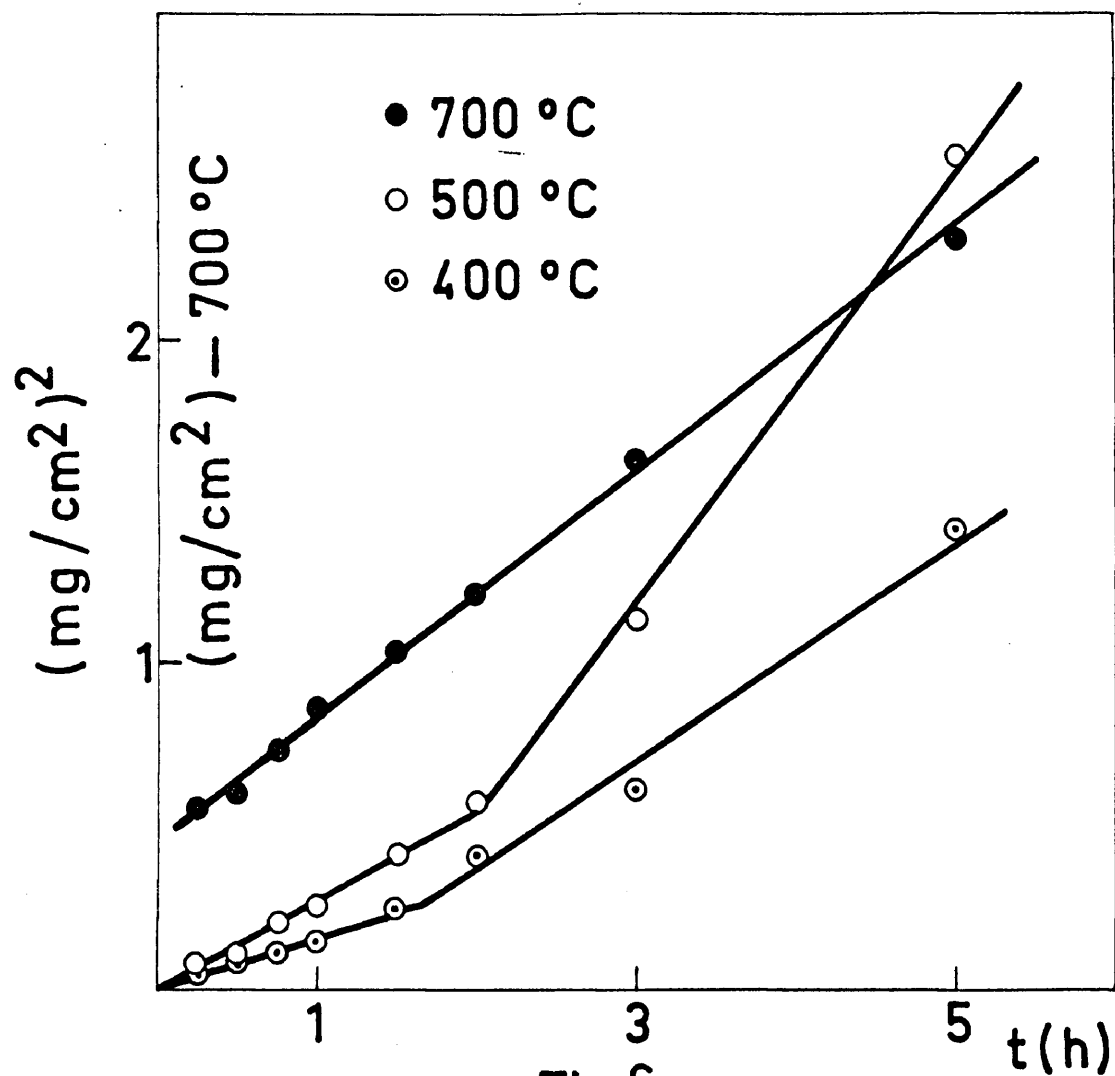


Fig 6

Fase líquida

Hierro

Sin secado

A partir del tiempo indicado en las curvas cinéticas, el proceso sigue una ecuación lineal como se puede comprobar en las isothermas de las velocidades de corrosión, en que la velocidad se mantiene aproximadamente constante.

La representación gráfica del logaritmo de K frente al inverso de la temperatura absoluta, -- presente líneas rectas, lo mismo en el sistema tratado a vacío, como en el no secado; que corresponde a la ecuación de Arrhenius

$$K = A e^{-E/RT}$$

La constante K ha sido calculada como pendiente de las representación gráfica de g^2 frente a t según la ecuación cinética parabólica

$$g^2 = K t$$

Como esta representación parabólica, en el intervalo de 5 horas, proporciona dos líneas rectas de distinta pendiente se obtendrán dos constantes K para cada temperatura, que corresponderán a dos energías de activación distintas.

El cálculo de estas energías proporciona los valores de 7 Kcal. mol⁻¹ y 9 Kcal. mol⁻¹, correspondientes respectivamente a las energías de activación de los procesos con cinética parabólica que tienen lugar entre los tiempos de 1 a 2 horas y 2 a 5 horas, contadas a partir del momento de iniciado el experimento.

Estos valores de las energías de activación concuerdan satisfactoriamente con los valores que se pueden deducir del trabajo de Kochergin y col. (16). Estos autores no calculan expresamente dichas energías de activación, pero de los datos comunicados en sus trabajos sobre la corrosión del hierro en el eutéctico LiCl - KCl y otras mezclas salinas a temperaturas desde 450°C a 700°C se puede deducir la energía de activación, la cual en dicho eutéctico, no sometido a secado, asciende aproximadamente a 9 Kcal. mol⁻¹, un valor que coincide plenamente, dentro de los límites de error, con los obtenidos en el presente trabajo. Es curioso notar que estos valores de la energía son aproximadamente del mismo orden que los que ofrecen las curvas de corrosión del Fe y Aceros en soluciones acuosas de cloruros alcalinos, donde, por ejemplo, para concentraciones 7.2 N de LiCl, el acero St-3 (nomen

ciatura rusa) presenta, en el intervalo de temperaturas de 20 a 140°C, una energía de activación de 7 Kc.mol⁻¹ (32).

Al elevar la temperatura a 700°C, la ley cinética predominante en el proceso es la lineal - como se puede observar en la Figura 6.

En la representación de g en función del tiempo no existe punto de inflexión alguno y en el intervalo de tiempo estudiado, de 1/4 a 12 horas, la corrosión se desarrolla linealmente con el tiempo. Dado que la extrapolación a tiempo cero de g , a 700°C, origina una pérdida por corrosión inicial inexistente, es de suponer que a esta temperatura la muestra sufre una oxidación inicial rapidísima al sumergirla en el baño, que no es registrada en nuestros experimentos debido al tiempo relativamente largo de la primera medida. Por analogía con los procesos que ocurren a temperaturas inferiores, cabría suponer que al elevar la temperatura, el intervalo de tiempo en que los fenómenos de corrosión son regidos por leyes cinéticas parabólicas se acorta, estableciéndose casi inmediatamente desde el principio un tipo de cinética de oxidación lineal.

El estudio de las ecuaciones cinéticas que siguen a la corrosión en baños sometidos al tratamiento de secado, demuestra que el proceso de oxi-

dación en este medio presenta las mismas características que las ya descritas. A temperaturas de 400 y 500°C el fenómeno en un principio es determinado - por el paso de iones a través de una capa de óxido en la superficie con lo cual la corrosión sigue una ley parabólica cuyo mecanismo cambia con el tiempo, manifestándose esta variación con un punto de inflexión de las rectas. Posteriormente, en el transcurso de la corrosión la ley parabólica se convierte - en lineal. Al elevar la temperatura, en el proceso de oxidación, sólo se cumple una ley lineal en el - intervalo de tiempo estudiado. Dado la semejanza - del proceso, se hace obvia la reproducción gráfica - del mismo.

Una primera consideración, de los resultados detallados hasta aquí indica que el proceso de corrosión del Fe en el eutéctico LiCl-KCl posee una mayor semejanza con los procesos de oxidación de metales en fase gaseosa que la corrosión de los mismos en soluciones acuosas.

La observación micrográfica de una lámina - de este material mantenida durante 3 horas a 600°C en el eutéctico fundido, muestra que la corrosión - tiene lugar de una forma superficial y uniforme - (Figura A), manera en la cual tiene lugar el ataque del hierro en soluciones.

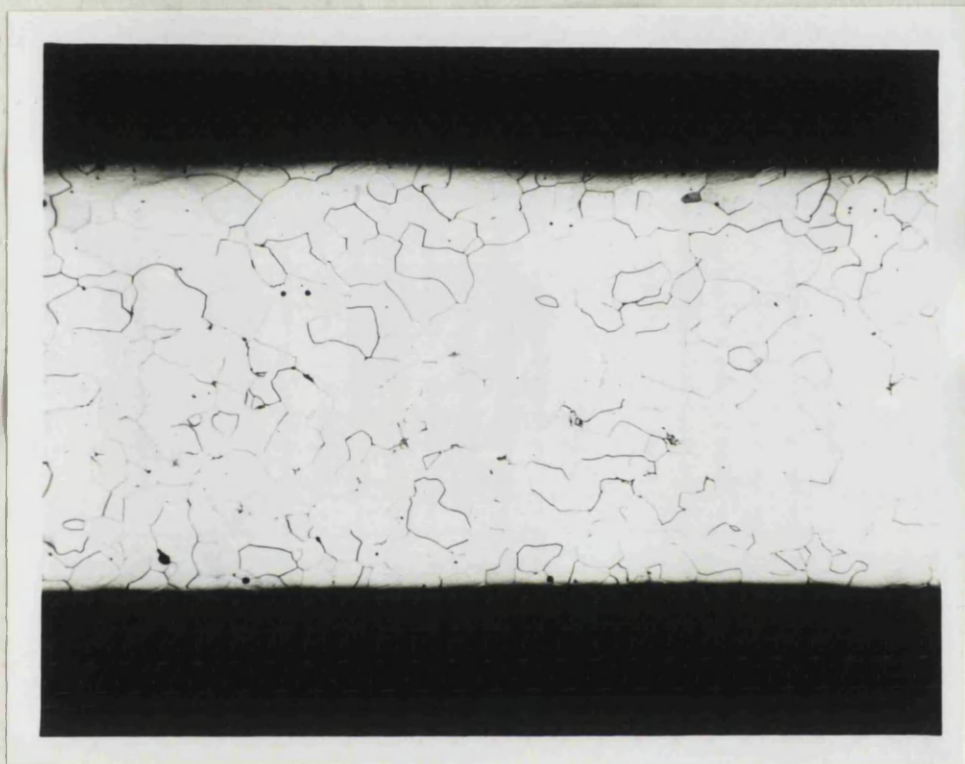


FIGURA A

**Hierro corroído en el eutéctico LiCl-KCl, fundido,
a 600°C durante 3 horas.**

100 X Ataque Nital

La oxidación del Fe en fase gaseosa en presencia de oxígeno sigue generalmente una ley parabólica (33), a partir de los 200°C y hasta la temperatura de 1100°C, aproximadamente. Sin embargo, cuando se reduce la presión de oxígeno por debajo de un valor límite en la fase gaseosa en contacto con el metal la formación de óxidos es directamente proporcional al tiempo (33), es decir que el proceso viene entonces determinado por la reacción que tiene lugar en la interfase. Por otra parte, la ecuación lineal de formación de óxidos también puede regir un proceso de corrosión cuando la capa de óxidos formada se constituye en escamas que se desprenden fácilmente del metal, lo cual ocurre generalmente en metales pesados a altas temperaturas (34).

Este último caso es el que parece predominar en la corrosión del Fe en el eutéctico LiCl-KCl fundido. Como se ha descrito anteriormente, después de cada experimento los productos de la corrosión se recogen en forma de escamas insolubles en el baño, en el intervalo de temperatura estudiado. A temperaturas bajas, de 400 y 500°C, la corrosión es menor, este escamado es más escaso y por tanto gran parte de la capa de óxido permanece adherida al metal, con lo cual el proceso de difusión de iones a través de esta capa es el paso determinante de la corrosión y

su cinética es expresada por una ley de crecimiento parabólica. Con el transcurso del tiempo, la corrosión aumenta con la consiguiente formación de una capa de óxido más gruesa. Este tipo de óxido que aparece muy poroso, crea una serie de tensiones que aumentan al crecer en espesor hasta el punto de formarse grietas y desprenderse de la superficie del metal. De este modo, sólo ofrece resistencia a la difusión de iones una capa delgada de óxido que apenas influye en el mecanismo de la corrosión y la ley cinética parabólica se convierte en una ecuación lineal (34).

Un fenómeno similar aparece al elevar la temperatura, en este caso el proceso de oxidación se acelera, el espesor de óxido que podríamos llamar crítico se alcanza más rápidamente y el agrietamiento y escamación de los óxidos se inicia más pronto con lo cual la única ley cinética observada en el intervalo de tiempo estudiado es la lineal.

El análisis por rayos X según el método Debye, de los productos de oxidación del hierro en el fundido, demuestra que en fundidos secados, a 700°C, los óxidos obtenidos son magnetita acompañados de $Fe\alpha$, sin traza de wustita o hematites, mientras que en los no secados aparece además el Fe_2O_3 ó hematites.

Si se comparan estos resultados con el diagrama de fase Fe-O₂ y con los resultados obtenidos en la oxidación de Fe a altas temperaturas en atmósferas pobres de oxígeno (33), se observa que a esta temperatura debía obtenerse el FeO con Fe α , ya que los demás óxidos poseen una elevada presión de descomposición y son inestables; sólo al elevar la concentración de oxígeno en la fase gaseosa aparece una mezcla de los tres óxidos en los cuales la proporción disminuye diez veces en el orden wustita-magnetita-hematites, según algunos autores. Sin embargo, al disminuir la temperatura a valores inferiores a 570°C, el FeO es inestable y en la oxidación sólo aparece Fe α y magnetita, acompañados de Fe₂O₃ en atmósferas ricas en oxígeno. En este sentido se podrá afirmar que en fundidos con trazas de agua, aún después del tratamiento de secado, existe el suficiente oxígeno para que en la oxidación se forme magnetita y aún se oxide el Fe₃O₄ a Fe₂O₃, a lo cual hay que añadir que este último proceso es el más lento en la formación de los tres óxidos (33). La ausencia de wustita obliga a admitir que la presencia de cloruros fundidos amplía la zona de temperaturas en que este óxido es inestable.

Por otra parte, la corrosión de Fe en soluciones acuosas de KCl presenta la formación de FeO hidratado, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que es parcialmente soluble, bastante inestable y absorbe fácilmente oxígeno, transformándose en magnetita de color negro si la afluencia de oxígeno es escasa, y en $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pardo amarillento si el oxígeno es abundante (35). Estos datos coinciden con nuestros resultados plenamente, sin admitir otro supuesto que a altas temperaturas la inestabilidad del FeO aumenta, oxidándose rápidamente a magnetita en presencia de trazas de agua.

La corrosión del Fe en LiCl - KCl fundido se puede explicar con el conjunto de datos alegados en este estudio, según la teoría general desarrollada para la corrosión de metales en sales fundidas (36). Desde un punto de vista termodinámico, la agresividad o poder oxidante de un fundido se puede definir por el potencial de oxireducción referido a uno de los elementos que componen el fundido, en equilibrio con los otros componentes y expresado por la relación:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

por ejemplo, en nuestro caso referido al Cl^- sería

$$E = E^{\circ}_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (37).$$

Al sumergir un metal en el fundido, reacciona con este hasta que el potencial que ha adquirido el metal en este medio sea igual al potencial redox del baño. El potencial del metal depende de la actividad de sus iones en la solución

$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{nF} \ln a_M^{+n}$$

de modo que cuanto mayor sea el potencial redox, - tanto mayor será la corrosión del metal con formación de iones M^{+n} hasta que se alcanza la actividad de equilibrio. Ahora bien, la corrosión llegará a un fin, bien porque se llegue a este equilibrio de potenciales, ó bien, porque los iones metálicos formen una sal insoluble u otro producto compacto que se adhiera al metal e impida el contacto del mismo con el fundido obstaculizando el intercambio iónico en la interfase, es decir, pasivándose. En caso contrario, si por la presencia de impurezas reductoras o por disminución de la concentración de iones metálicos mediante la formación de

complejos ó productos insolubles que no se adhieren ó son suficientemente porosos para no bloquear el metal, el equilibrio nunca se alcanza, la corrosión prosigue indefinidamente.

Se ha comprobado (19), (20) que el proceso de corrosión de metales en sales fundidas, a semejanza con las soluciones acuosas, transcurre mediante un mecanismo electroquímico en el cual el metal pasa al fundido en ciertos puntos especialmente en los límites de grano del metal, que actúan de zona anódica, mientras en otros puntos los electrones liberados por la disolución anódica reducen cationes o impurezas oxidantes. De este modo, la corrosión de un metal en un fundido aparece condicionado por un lado por la afinidad del fundente por el metal, es decir por el potencial redox de las sales fundidas, y por otro lado, por la existencia en el baño de especies reducibles. Si uno de estos factores desaparece o no existe, la corrosión se detiene o no tiene lugar.

La corrosión del Fe en LiCl-KCl fundido cae plenamente dentro del cuadro de condiciones generales descrito. La corrosión del Fe se inicia por la diferencia de potenciales entre el potencial redox del sistema fundido y el del metal en el mis-

mo, como se ha comprobado para el Fe y Ni en el sistema NaCl-KCl a 700°C (26). En esta situación el hierro se disuelve como



Ahora bien, como hemos demostrado en este - trabajo, mediante distintos tratamientos de secado, la corrosión aumenta con la presión de agua, la cual por disociación produce gran cantidad de H^{+} que se reduce en la zona catódica de la célula local que se crea en el metal. La escuela rusa (16), (19, 17) ha demostrado que la absorción de agua varía con el potencial polarizante del catión que forma la sal, encabezando la serie con un valor máximo los iones de Li^{+} , - los cuales a su vez se hidrolizan fácilmente formando LiOH y H^{+} . Con ello cabe esperar que en estas salinas, incluso a altas temperaturas, dada la higroscopicidad del LiCl, existan cantidades importantes de - trazas de agua. Es de esperar pues que el proceso - de reducción más frecuente en estas condiciones sea el desprendimiento de hidrógeno:



Sin embargo, hay que tener en cuenta que como especies reducibles pueden actuar otros componentes tales como el SiO_2 de la vasija (38), - (26), oxígeno disuelto, CO_2 , CO , etc. (19) e impurezas metálicas (Fe^{++}), los cuales a su vez - actúan sobre el potencial redox del sistema fundido.

La reacción total del Fe en $\text{LiCl} - \text{KCl} -$ que contiene trazas de agua será:



donde la estructura de los óxidos de hierro dependerá de las condiciones experimentales de su formación, es decir, que en lugar de magnetita pueda - aparecer wustita o hematitas. Se de esperar que - una gran parte de los productos de corrosión iónica del Fe sean convertidos a óxidos, ya que la presión de disociación de los mismos en el sistema, - calculada de datos termodinámicos, es de 10^{-20} at, (26), fácilmente superable por la presión parcial del O_2 si el fundido está al aire o incluso a alto vacío.

Dado que los óxidos de hierro son de estructura porosa, poco adherentes al metal y escasamente solubles en el sistema, la corrosión proseguirá indefinidamente ya que nunca se equilibrará el potencial redox del sistema a menos que se introduzcan impurezas que afecten al potencial. El proceso de corrosión vendrá determinado exclusivamente por el proceso catódico de reducción de cationes del baño (en el caso en que el metal sea menos soluble que los cationes de las sales fundidas el proceso se convertirá en una reacción de sustitución), ó de las impurezas. Ya que estas existen en pequeñas concentraciones, el incremento de la temperatura aumentará la difusión de las mismas y con ello la velocidad de corrosión. En un principio, la concentración de moléculas de H_2O será lo suficientemente grande para que en la corrosión inicial el proceso más lento sea el del transporte de materia a través de la capa de óxido, y por ello, como es habitual a estas temperaturas para el Fe, el mecanismo de la corrosión es expresado por una ecuación parabólica; con el transcurso de tiempo, la concentración de impurezas junto al metal disminuye y la corrosión es determinada por el proceso de difusión de las mismas al metal, con ello se llega a una velocidad de corrosión constante y el mecanismo se expresa por una ecuación lineal.

Al elevar la temperatura, se aumenta la velocidad de formación de óxidos, se agota más rápidamente la capa de impurezas adyacentes y - acorta la vigencia de la ley de corrosión parabólica a un tiempo inapreciable experimentalmente, manifestándose solamente la etapa de corrosión lineal con el tiempo. De esta manera, se - explican satisfactoriamente los hechos observados en este trabajo.

IV.- CURVAS DE POLARIZACION GALVANOSTATICAS

4.1.- INTRODUCCION

La utilización de métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión de metales en sales fundidas ha sido mucho menos frecuente que el empleo de los métodos gravimétricos en la investigación de la corrosión química de los mismos en este medio. Los escasos trabajos publicados se han limitado a demostrar las posibilidades inherentes a dichos métodos electroquímicos en los estudios de corrosión en sales fundidas y a comprobar algunas de las hipótesis avanzadas en la interpretación de los resultados de la mencionada corrosión química. Así, Tomazev y Tugarinov (19) han estudiado la corrosión del Fe en NaCl en la zona de temperatura 550-1000°C. mediante curvas de polarización catódicas y anódicas. Estos autores aplican la teoría electroquímica de células locales a los fenómenos de corrosión en sales fundidas, señalando que en los procesos catódicos y anódicos aparecen sobretensiones de descarga y polarizaciones de concentración que se manifiestan

en las curvas de polarización. Así mismo, demuestran que el proceso catódico es el determinante de la corrosión y que en él influye principalmente la difusión del despolarizante desde el seno del baño al electrodo; como despolarizantes ensayaron diversas iones y moléculas (O_2 , CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc). A pesar de la presencia de óxidos nunca se apreciaron indicios de pasivación en la polarización anódica del Fe en el NaCl. De modo similar, para comprobar la pasivación anódica del Fe en NaCl-KCl con adiciones de $NaNO_3$ fundido a $700^\circ C$, Littlewood y col. (26) obtuvieron algunas curvas de polarización en sus estudios termodinámicos de la corrosión, con resultados negativos.

Posteriormente, la escuela rusa ha estudiado las curvas de carga catódicas (20) de electrodos de Fe en baños fundidos de KCl-NaCl adicionales de $MgCl_2$ a $720^\circ C$. Los autores concluyen que el agua adsorbida por el $MgCl_2$ y posteriormente retenida en el baño, actúa de despolarizante catódico en la corrosión del Fe y que en las curvas catódicas tiene lugar, a bajo potencial, la reducción de Fe^{++} y a mayores potenciales negativos al depósito de ión Mg^{++} .

Por último, se ha usado el trazado de las curvas intensidad-potencial para el estudio de io-

nización de hidrógeno y corrosión de metales nobles en el eutéctico KCl-LiCl (39).

4.2.- METODO DE TRABAJO

4.2.1.- PARTI EXPERIMENTAL Y PROCEIIMIENTO SEGUIDO

Con el circuito eléctrico de trabajo descrito en la parte experimental se han trazado las curvas de polarización galvanostáticas del hierro en el eutéctico LiCl-KCl a distintas temperaturas.

El electrodo de trabajo, por tanto, ha sido una lámina de hierro perfectamente limpia y seca, de 1 cm² de superficie aproximadamente, que va unido mediante un hilo de wolframio al circuito. El electrodo auxiliar consiste en una barra de grafito y como electrodo de referencia se ha utilizado el de Ag/AgCl cuya preparación se ha descrito previamente.

A) Curvas de polarización con secado previo de las sales.-

Una vez perfectamente limpia la célula, preparados todos los electrodos y habiendo sometido la sal al secado previo en estufa de vacío, se procede al secado con la bomba difusora, según el método ya

descrito. Durante todo el proceso, en el interior de la célula están colocados los electrodos auxiliar y de referencia con objeto de que queden secados al mismo tiempo para evitar contaminaciones, de humedad. Con ello, además, se evita el peligro de rotura del vidrio, que contiene el electrodo de referencia, como consecuencia del cambio brusco de temperatura que supondría el paso desde la temperatura ambiente a la de la célula (600°C).

Terminado el secado y fundida la sal, se procede a la apertura de la célula para introducir el electrodo de trabajo, burbujeando previamente en la misma una corriente de N_2 . Introducido el electrodo, se produce el vacío durante cierto tiempo y se procede a realizar el experimento en atmósfera de N_2 .

Se midieron los potenciales correspondientes a distintas densidades de corriente y se obtuvieron las curvas de la figura 7 para las temperaturas de 600, 500 y 400°C . Se inició la curva imponiendo al electrodo bajos valores de corriente continua que fueron aumentados gradualmente hasta alcanzar los potenciales límites de descomposición de la sal.

Antes de proceder al trazado de la curva se midió el potencial del sistema correspondiente a densidad de corriente cero manteniendo el circuito abierto.

B) Curvas de polarización sin secado previo de las sales.-

Las sales, en este caso, sólo han sido sometidas al secado previo en la estufa.

La técnica experimental es idéntica a la descrita en el caso anterior. Los experimentos se llevaron a cabo a las mismas temperaturas en atmosfera de N_2 .

Las curvas son las representadas en la figura 8.

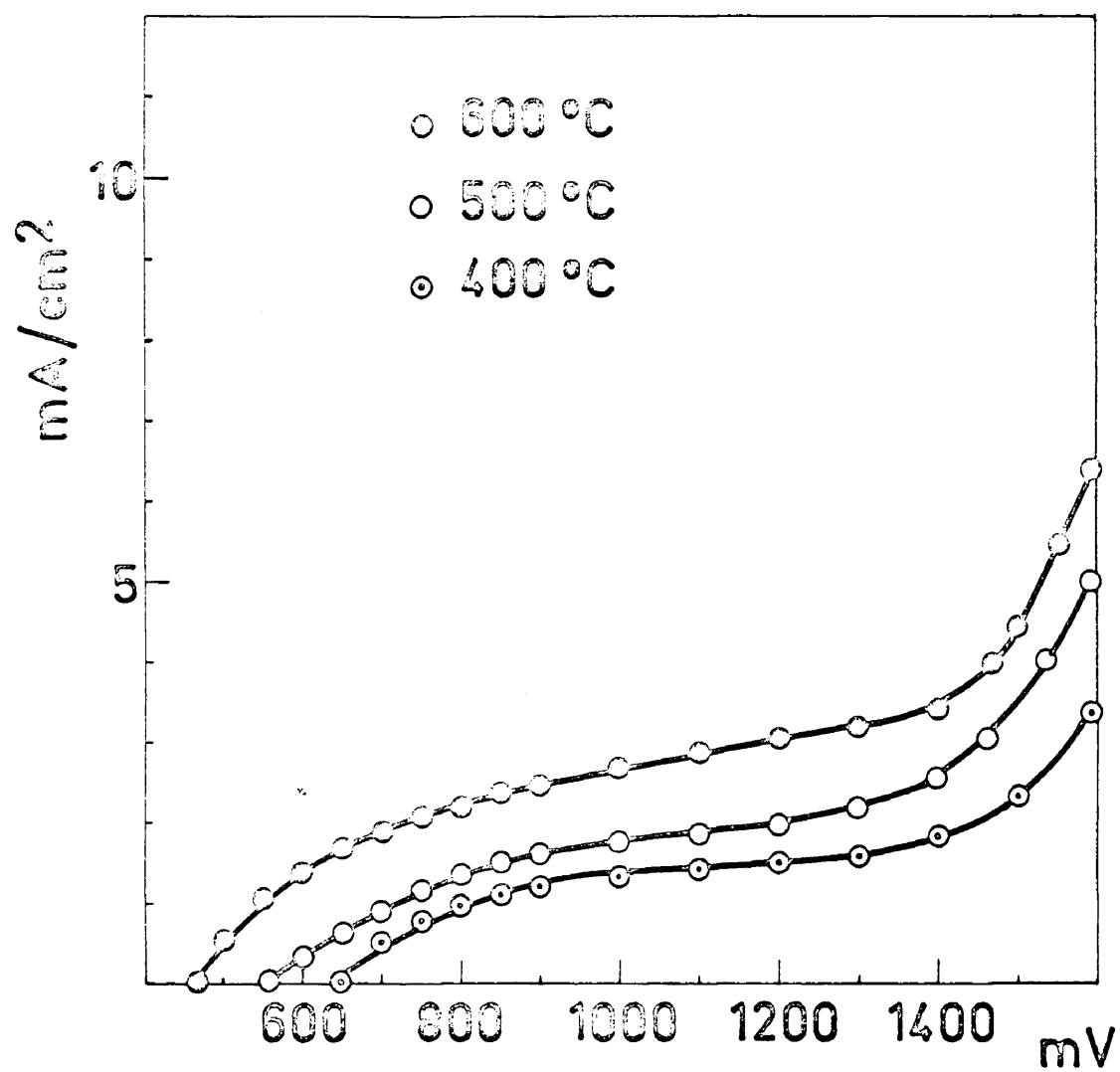


Fig 7

Galvanostática

Hierro

Secado

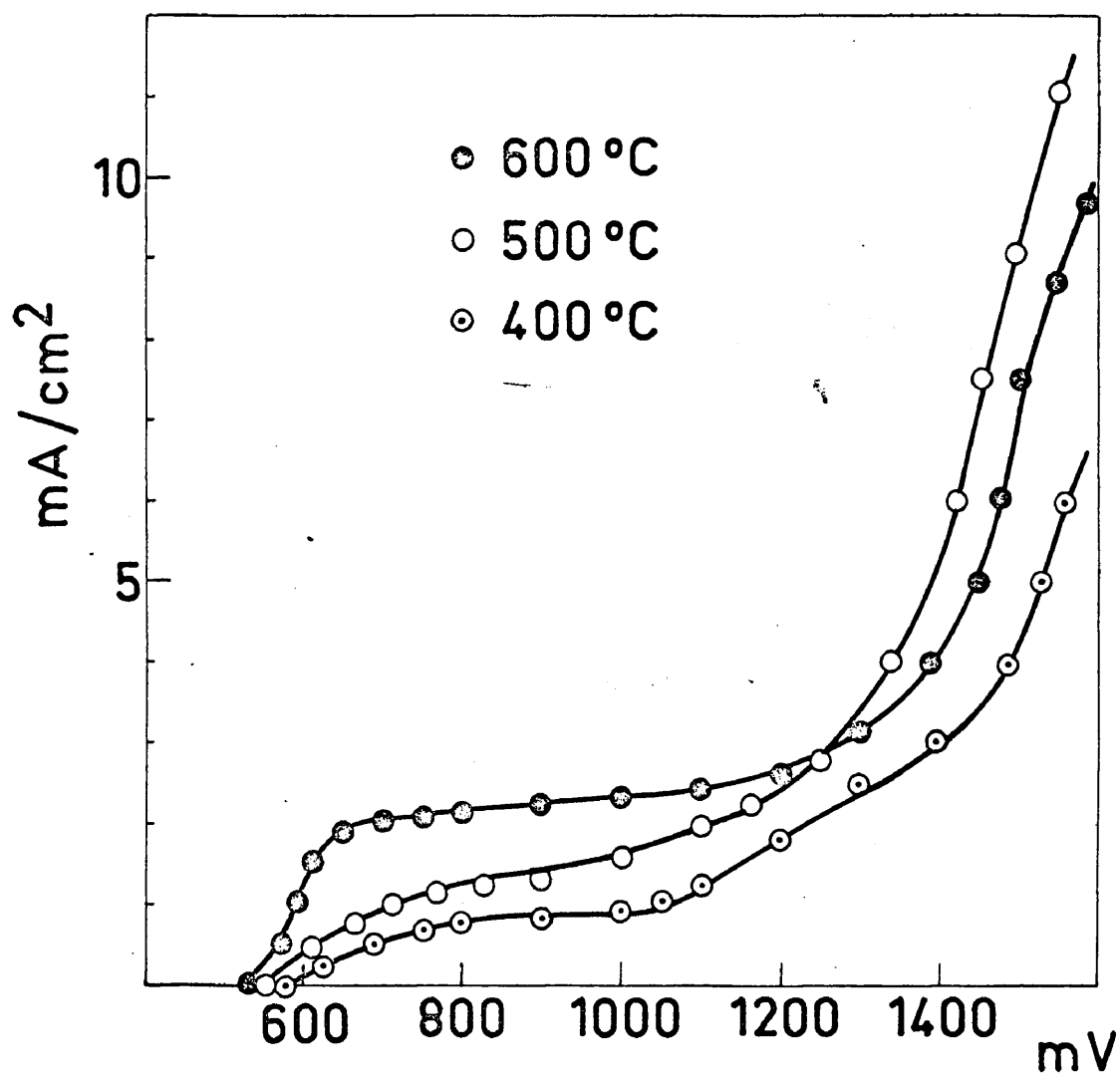


Fig8

Gavanostática

Hierro

Sin secado

4.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTADOS

Se han trazado las curvas de polarización catódicas con electrodo de Pt frente al de referencia Ag/AgCl del eutéctico LiCl-KCl sometido a secado y sin tratamiento previo alguno. En el primer caso, se obtiene la curva de depósito de iones alcalinos y en el segundo aparece una onda de difusión, cuya altura es irreproducible y varía según los casos, que se atribuye a la reducción del agua retenida por el eutéctico (25). Esta onda (Figura 9) aparece siempre a un mismo potencial el cual coincide aproximadamente con el observado por Delarue (25) y Laitinien y col. (41).

Las curvas de polarización trazadas con electrodos de Fe a 400, 500 y 600°C en baños del eutéctico tratado por el método de deshidratación y sin dicho tratamiento se representan en las Figuras 7 y 8. Los electrodos usados en estas medidas se describen en la parte experimental. Se observa que dichas curvas presentan ondas de difusión cuya altura aumenta con la temperatura. Al aumentar las intensidades de corriente se alcanzan potenciales altos, cuyos valores varían ligeramente con el aumento de las mismas y cuya curva de polarización presenta los caracteres típicos de -

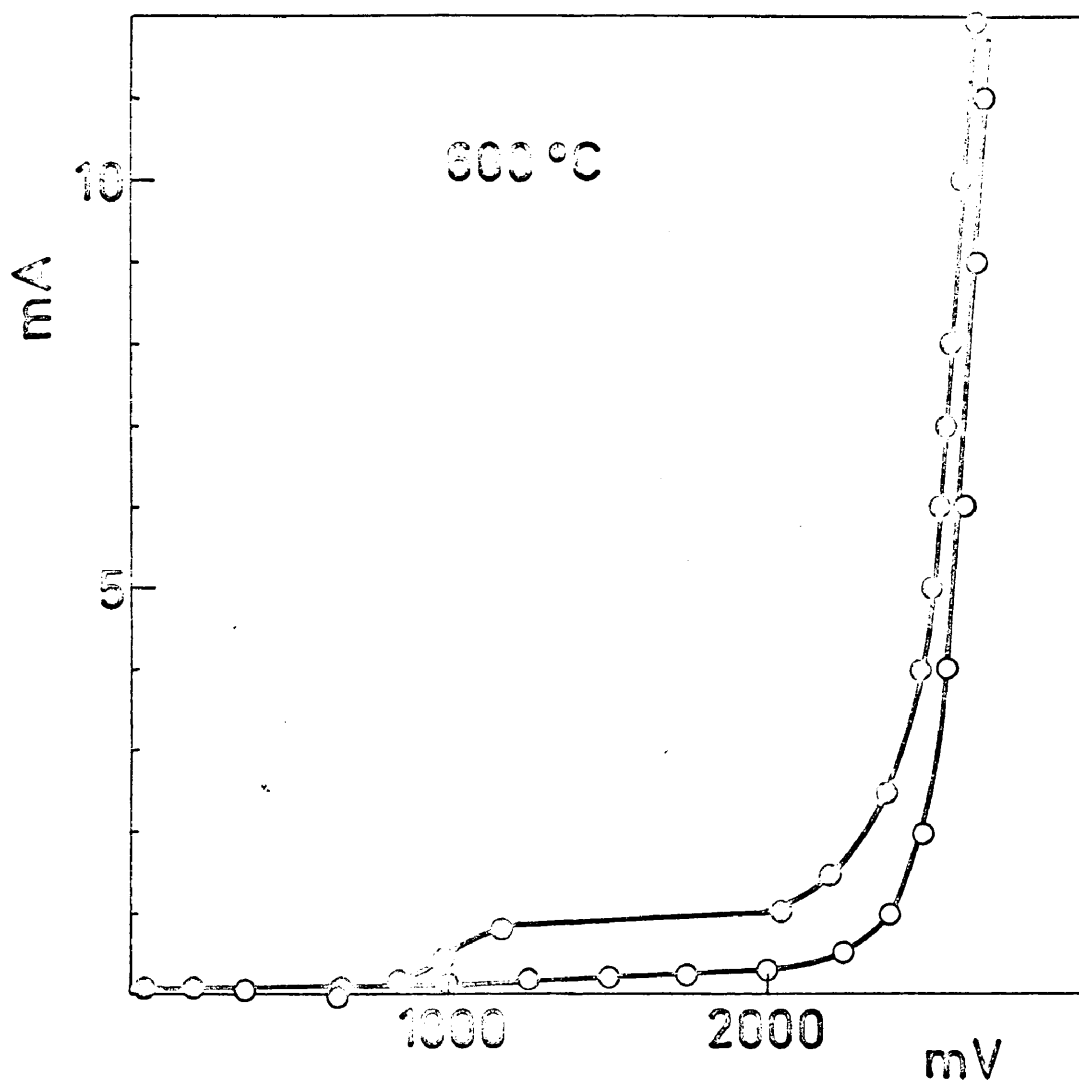


Fig 9

Galvanostáticas

Platino

○ Sin secado

○ Secado

una sobretensión de descarga. Estos potenciales corresponden indudablemente al depósito de un ión alcalino.

La comparación de ambos sistemas de curvas demuestra que para una misma temperatura, la altura de onda es aproximadamente la misma en los dos medios y la zona de potenciales de depósito y difusión de este ión son también aproximadamente iguales, lo cual indica que el secado apenas afecta a este fenómeno. Sin embargo, el depósito de metales alcalinos sufre una despolarización en medios fundidos que contienen agua absorbida.

El potencial a densidad de corriente cero oscila entre 0.45 y 0.65 V. aumentando a medida que disminuye la temperatura.

El trazado de la curva a 600°C, a densidades de corriente decrecientes, presenta una histeresis, debida seguramente a la acción reductora del metal alcalino depositado, sobre los iones que existen en la solución que circunda el electrodo (Figura 10).

La curva de polarización anódica del Fe a esta misma temperatura no presenta la rodilla característica de pasivación del electrodo. A intensidad cero, el electrodo se corroe espontáneamente como hemos demostrado en el estudio de la corrosión.

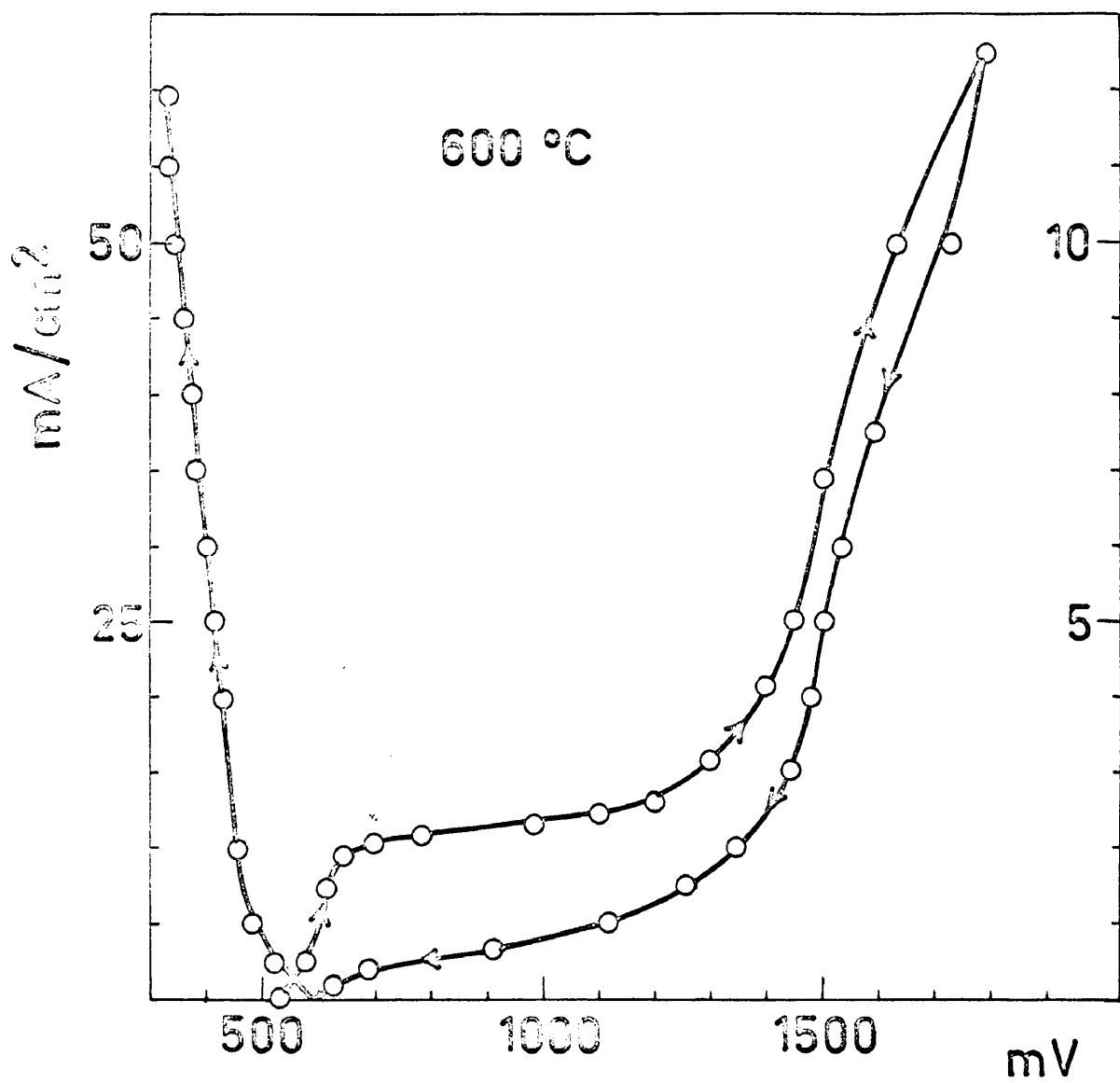


Fig 10

Galvanostáticas

Hierro

Sin secado

ción química del metal. Al aplicar una intensidad anódica de valor creciente, el electrodo se disuelve también de modo creciente presentando sólo una ligera polarización de disolución. Figura 10.

4.4.- CINETICA DEL PROCESO

La cuidadosa consideración de las condiciones experimentales en que se realiza el proceso estudiado, y el tipo de curva obtenido parecen indicar que el proceso es irreversible y que la curva de polarización vendría dada por una ecuación del tipo Heyrowsky-Ilkovich con el coeficiente de intercambio α , como fué postulado por Delimarsky (40):

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{i_D - i}{i}$$

donde $E_{1/2}$ es el potencial de semionda; i_D es la densidad de corriente límite; n el número de electrones del proceso electródico, i es la densidad de corriente y los símbolos restantes poseen la significación habitual. En efecto, la representación logarítmica de las intensidades según la ecuación anterior presenta una serie de rectas cuya pendiente varía con la tem-

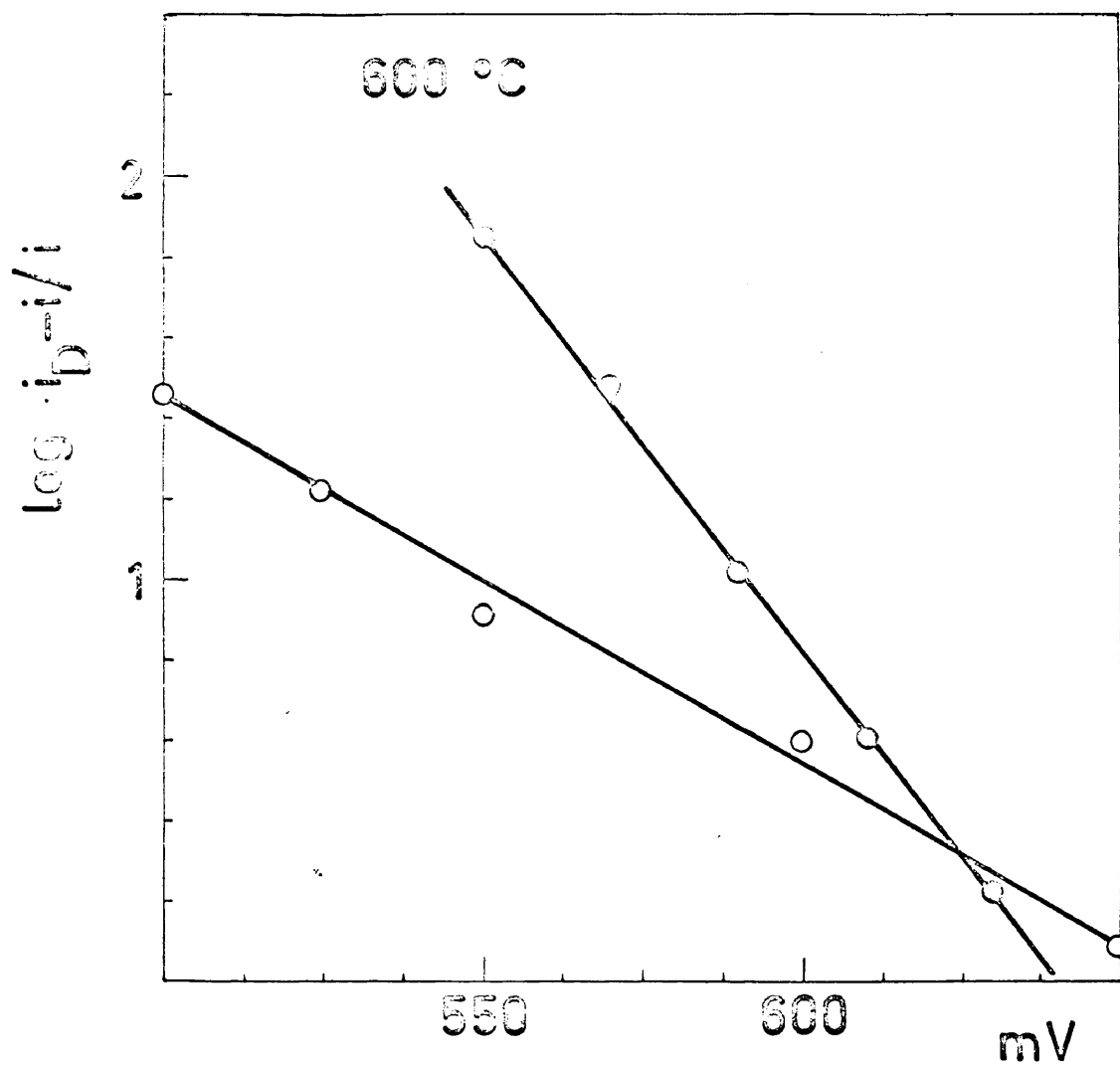


Fig 11

Galvanostáticas

Hierro

○ Secado

○ Sin secado

peratura, Figura 11, Sin embargo, los valores de α_n calculados a partir de dichas pendientes no son muy concordantes ya que varían en sentido creciente al aumentar la temperatura desde 1 a 1.5, aproximadamente, en los baños sometidos a secado, mientras que en los medios sin tratamiento los valores de α_n aumentan de 2 a 3.

A diferencia de lo observado por Tomazev y Tugarinov (19) para el Fe en baños de NaCl fundido, no se ha podido aplicar la representación de Tafel a ninguna zona de las curvas de polarización, de forma que pudiera indicar una sobretensión de descarga del despolarizador catódico, según estos autores moléculas de oxígeno ó de agua. En todos los casos la onda de polarización se adecuaba perfectamente a la ecuación polarográfica.

Los valores obtenidos para α_n , nos indujeron a pensar que la curva de polarización podría corresponder a la difusión de iones férricos procedentes de la corrosión espontánea de la muestra de Fe a esta temperatura. Con este fin, se trazaron las curvas catódicas con electrodos de Fe en baños del eutéctico fundido no sometido a secado, a 600°C, y en el mismo baño con una solución 1.10^{-3} fracción molar de FeCl₃. Como se observa en la figura 12, en ambos casos se obtienen ondas polarográficas cuya intensidad

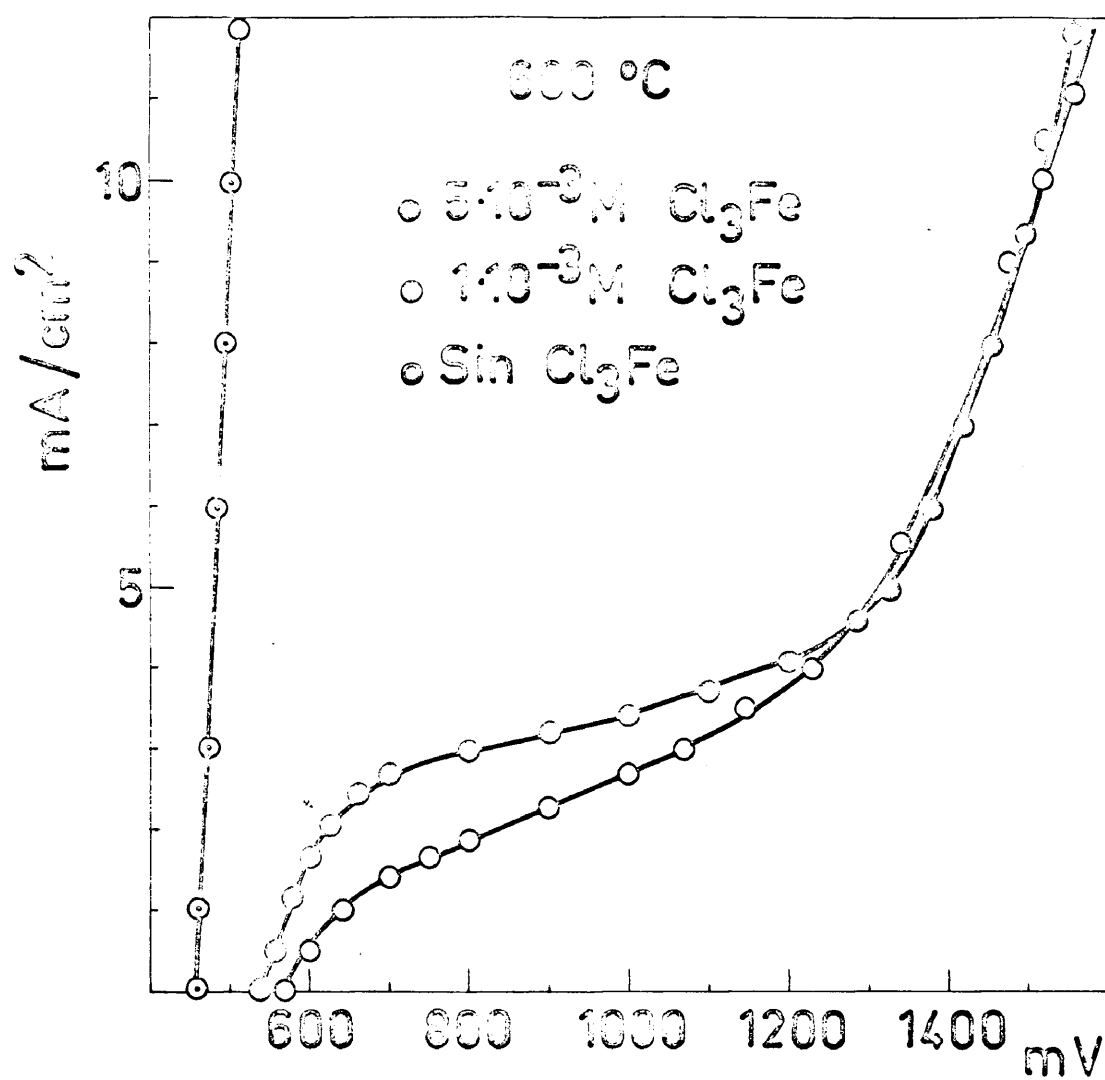


Fig 12

Galvanostática

Hierro

Sin secado

M=Fracción molar de Cl_3Fe

límite máxima corresponde a la solución de FeCl_3 . Al aumentar la fracción molar de FeCl_3 a $5 \cdot 10^{-3}$, la onda de difusión desaparece, variando el potencial inicial ligeramente al aumentar la intensidad catódica. Igualmente, al aumentar la concentración de FeCl_3 los potenciales iniciales se desplazan en sentido positivo como es de prever para un electrodo de Fe en una solución de sus iones. La representación de E frente a $\log \left(\frac{i_D - i}{i} \right)$ para estas curvas da rectas de idéntica pendiente cuyo valor de αn es 3, lo cual coincide plenamente con el valor observado anteriormente para la curva de polarización a 600°C en las mismas condiciones.

Para confirmar estos resultados y ya que la presencia de iones férricos era debida a la corrosión química de la muestra de Fe, era lógico pensar que a mayor tiempo de inmersión de la muestra, la corrosión es mayor y la concentración de iones férricos en el baño aumenta, con lo cual la altura de la onda debe aumentar también. Debido a que la velocidad de corrosión, como hemos visto en los experimentos sobre corrosión química, decrece rápidamente con el tiempo, se decidió aumentar la concentración de iones de Fe en la zona próxima al electrodo mediante una polarización previa anódica a intensidad constante durante un tiempo determinado. Con este objeto, se aplicó a

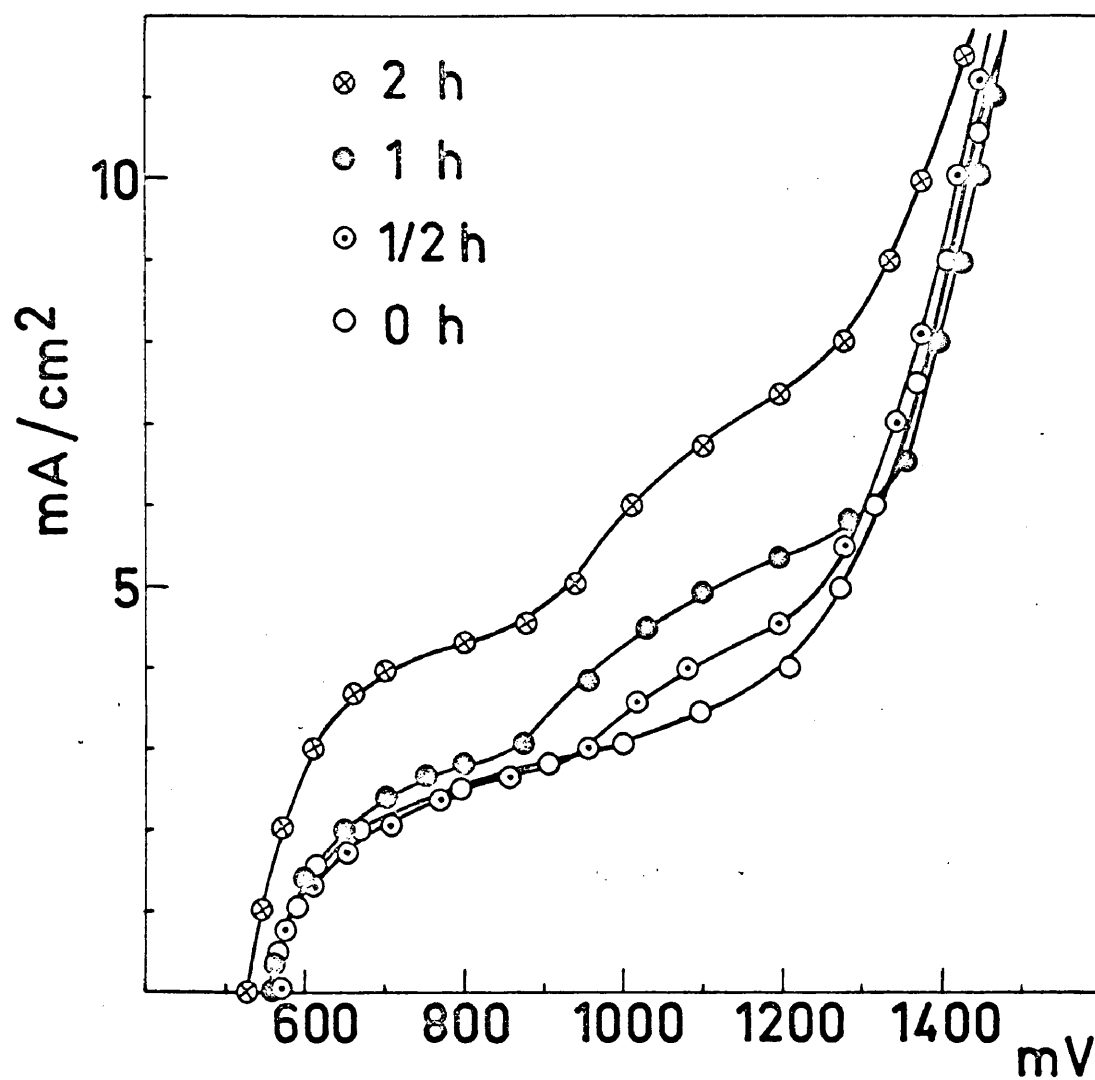


Fig 13

Galvanostáticas

Hierro

Sin secado

h =horas anódico a $5\text{mA}/\text{cm}^2$

la muestra de Fe una corriente anódica de valor 5 mA.cm^{-2} durante intervalos de tiempo de $\frac{1}{2}$, 1 y 2 horas, a 600°C en baños no sometidos a secado, y a continuación se trazaron las correspondientes curvas de polarización catódica. En la Figura 13 - se recogen los resultados obtenidos, junto con una curva de polarización trazada sin polarización anódica previa en las mismas condiciones experimentales. Se observa en dichos resultados, la aparición de dos ondas de difusión en las curvas de polarización con prepolarización anódica; la primera onda coincide aproximadamente, en todos los casos, con la curva de polarización sin tratamiento anódico, aumentando la altura con el tiempo de actuación - anódica del electrodo y desplazándose ligeramente los potenciales hacia valores más positivos con el mismo. Dichas ondas obedecen la ecuación de -- Heyrowsky-Ilkovich, presentando la misma pendiente con valores de αn igual a 3, las intensidades límites no pueden ser proporcionales al tiempo ya - que existe simultáneamente con la corrosión anódica una corrosión química (Figura 14).

La segunda onda se inicia siempre sobre - un potencial de 930 mV con respecto al electrodo de Ag/AgCl y aparece menos claramente definida, - su curso es descrito también por la ecuación polarográfica citada con pendientes que corresponden

aproximadamente a αn igual a 2. La altura de onda aumenta con el tiempo de actuación anódica pero no de una manera proporcional.

Estos resultados concuerdan bastante bien con los datos recogidos de la bibliografía. La disolución anódica del Fe en KCl-LiCl tiene lugar en forma de iones Fe^{++} , según demostraron Laitinen y Pankey (41), los cuales midieron el potencial standard Fe/Fe^{++} en este medio frente al electrodo de referencia Pt/Pt^{++} , a 450°C siendo su valor muy negativo, -1.17 V., mientras que el de oxidación de



es de + 0.09; es decir, existe una gran diferencia de potencial entre el proceso de reducción de ión Fe^{++} y la reducción del Fe^{+++} a Fe^{++} . Así pues, las segundas ondas polarográficas que aparecen en las curvas catódicas con polarización anódica previa corresponden a la reducción y difusión de iones Fe^{++} procedentes de la disolución anódica de la muestra de Fe, lo cual coincide con el valor $\alpha n = 2$ obtenido para esta onda. Además, como veremos posteriormente con las curvas de polarización potencioestáticas, esta doble onda también aparece en soluciones diluidas de FeCl_2 .

Por otro lado, la curva de disolución anódica del Fe en estas condiciones experimentales se puede -

representar en función del logaritmo de la densidad de corriente i, dando una recta de Tafel cuya pendiente rinde un valor de $n = 2$, confirmando los resultados anteriores.

La presencia de iones Fe^{++} en la solución, en el caso de una polarización anódica previa, se puede explicar en parte, por la oxidación de los iones Fe^{++} mediante las moléculas de Cl_2 desprendidas en el ánodo de grafito, según la reacción:



mientras se trazaban las curvas polarográficas. Debido a que durante la electrólisis previa y el trazado de las curvas de polarización, ambos electrodos estaban sumergidos en el mismo crisol sin separación de los compartimientos electrolíticos, el tiempo de corrosión anódica fué lo suficientemente prolongado para permitir la difusión de los iones Fe^{+2} por todo el fundido. De este modo, al interrumpir la electrólisis previa y proceder al trazado de las curvas de polarización mediante un cambio de polaridad en los electrodos, el Cl_2 desprendido en el ánodo podía oxidar rápidamente los iones Fe^{++} circundantes y permitir la difusión de los iones Fe^{+++} ,

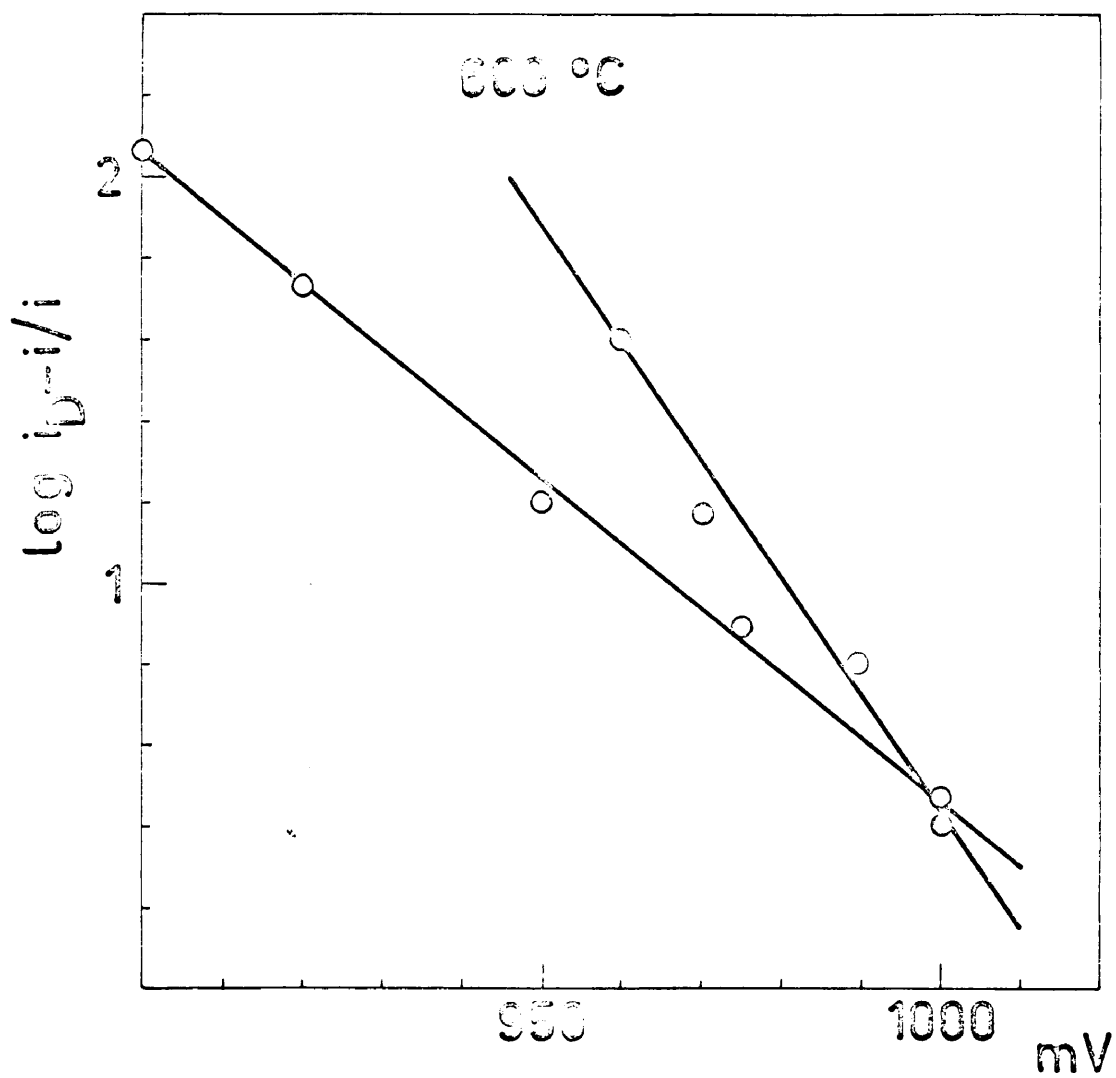


Fig 14

Galvanostática 2^a onda

Hierro

Sin secado

○ 1/2 hora anódico

● 2 horas anódico

resultantes, hacia el cátodo.

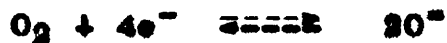
Sin embargo, la difusión de estos iones no es tan rápida como para suponer la formación de una concentración junto al cátodo equivalente a $1 \cdot 10^{-3}$, ó mayor, de fracción molar de FeCl_3 , como se deduce comparando la altura de las primeras ondas en las curvas de polarización con la correspondiente a la disolución de FeCl_3 , inmediatamente después de la iniciación del trazado de la curva. Al mismo tiempo, el aumento de la densidad de corriente límite, de las ondas polarográficas correspondientes a la difusión del Fe^{++} , con el tiempo de la electrólisis previa indica que hay una oxidación previa de la muestra de Fe o de los iones Fe^{++} que no proviene de las moléculas de Cl_2 , ya que en este caso la concentración de Fe^{++} y por tanto la altura de onda sería aproximadamente la misma, sino que depende del tiempo de inmersión o de anodización del electrodo de Fe. Este hecho indica que existe otro proceso de formación de iones Fe^{++} distinto a la oxidación por moléculas de Cl_2 , como lo demuestra por otra parte la presencia de estos iones en las curvas de polarización sin prepolarización anódica, en las cuales no aparece la onda de difu

sión de iones Fe^{++} , ya porque no existen, ó porque su concentración es tan pequeña que no se puede determinar por la onda de difusión.

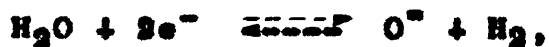
La existencia de iones Fe^{+++} en la disolución procede pues según un mecanismo distinto a la disolución anódica del Fe. Como hemos observado en la expresión de los resultados obtenidos en las curvas catódicas de polarización del Fe en el eutéctico LiCl-KCl fundido, en todos los casos se obtienen curvas polarográficas que corresponden a la difusión de iones Fe^{+++} . Por otra parte, dado que el potencial de disolución de Fe a Fe^{+++} es el más negativo, es evidente que la disolución de las muestras de Fe se debe realizar en forma de iones Fe^{++} , según el mecanismo electroquímico de la corrosión, en el cual en las zonas anódicas:



y en la zona catódica se verifica la reducción del oxígeno:

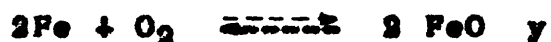


o bien del agua:



que son despolarizantes posibles en este baño.

Con ello la reacción total es:



Ahora bien, el FeO en presencia de estos oxidantes, especialmente a altas temperaturas, - es inestable, oxidándose a magnetita, Fe_3O_4 , y - por ulterior oxidación a Fe_2O_3 ; pero según indica Delarue (25), el óxido férrico en este medio es inestable descomponiéndose rápidamente en magnetita y oxígeno:



lo cual explica su sola presencia en los productos de corrosión química descritos en la parte primera de este trabajo, en experimentos realizados con ellas sin secar a alto vacío. Los óxidos FeO y Fe_3O_4 son poco solubles en el electrolito pero lo suficiente para producir una pequeña concentración de iones Fe^{++} junto al electrodo, que es la que se manifiesta en la onda de difusión de las curvas catódicas de polarización, y que aumenta con la solubilidad del óxido al aumentar la temperatura.

Como se ha indicado en otros trabajos (19), (16), el ión Fe^{+++} también puede actuar como despolarizador en el mecanismo electroquímico de la corrosión, según la reacción:



Esta reacción posee un potencial normal bastante positivo en la serie electroquímica de metales en el eutéctico LiCl-KCl (41), lo cual hace actuar el ión Fe^{+++} como un fuerte oxidante. Si a esto se añade - que, según Tomazov (19), la reducción del oxígeno y del agua:



sobre electrodos de Fe procede con muy pequeña sobretensión en este medio y es por lo tanto enmascarada por la acción más lenta de otros despolarizadores presentes, se explica que la acción catódica en el mecanismo electroquímico venga determinada por - el proceso más lento, que en este caso es la difusión del despolarizante Fe^{+++} hacia el electrodo, - como aparece en las curvas de polarización catódica.

En el caso de prepolarización anódica, el Fe pasa como ión Fe^{++} al fundido en forma de FeCl_2 , el cual, con el tiempo, puede oxidarse a FeCl_3 , en presencia del aire, aparte de que en la disolución anódica tiene lugar una corrosión química simultánea. Estos últimos procesos pueden dar cuenta de la presencia de iones Fe^{+++} junto a los Fe^{++} , con una concentración que aumenta con el tiempo, en aquellos experimentos que se realizaron con una anodización previa de la muestra de Fe.

La hipótesis aquí expuesta respecto al mecanismo de corrosión del Fe puede explicar también la existencia de valores de α_n que varían entre 1 y 1.5 en baños que se han sometido a tratamiento de secado, ya que en estos casos la corrosión es menor, la concentración de iones Fe^{+++} es menos abundante y preponderante. Por tanto la difusión de iones Fe^{+++} no es claramente el proceso determinante e interviene la difusión de otras especies despolarizantes. Con ello la onda polarográfica aparece menos definida y la determinación de valores de α_n menos exacta.

Por último cabe citar que, como hemos visto en las figura 7 y figura 8 la influencia de la temperatura se manifiesta en un aumento de la al-

tura de onda de difusión, tanto en los baños sometidos a secado como en los fundidos utilizados sin dicho tratamiento, al elevar dicha temperatura. La representación logarítmica de las densidades de corriente límite frente al inverso de la temperatura absoluta (Figura 15) presenta líneas rectas cuyas pendientes rinden valores de la energía de activación para la difusión igual a $4 \pm 0.5 \text{ Kc.mol}^{-1}$. Este valor de la energía de activación es del mismo orden que las obtenidas para diversos cloruros metálicos en eutécticos de cloruros alcalinos (42), (44) fundidos y confirma por otra parte que la relación entre intensidades límite de difusión y temperatura es del tipo:

$$i_D = K e^{-\frac{E}{RT}}$$

como se ha demostrado en los estudios de corrientes de difusión en varios eutécticos de cloruros fundidos (43).

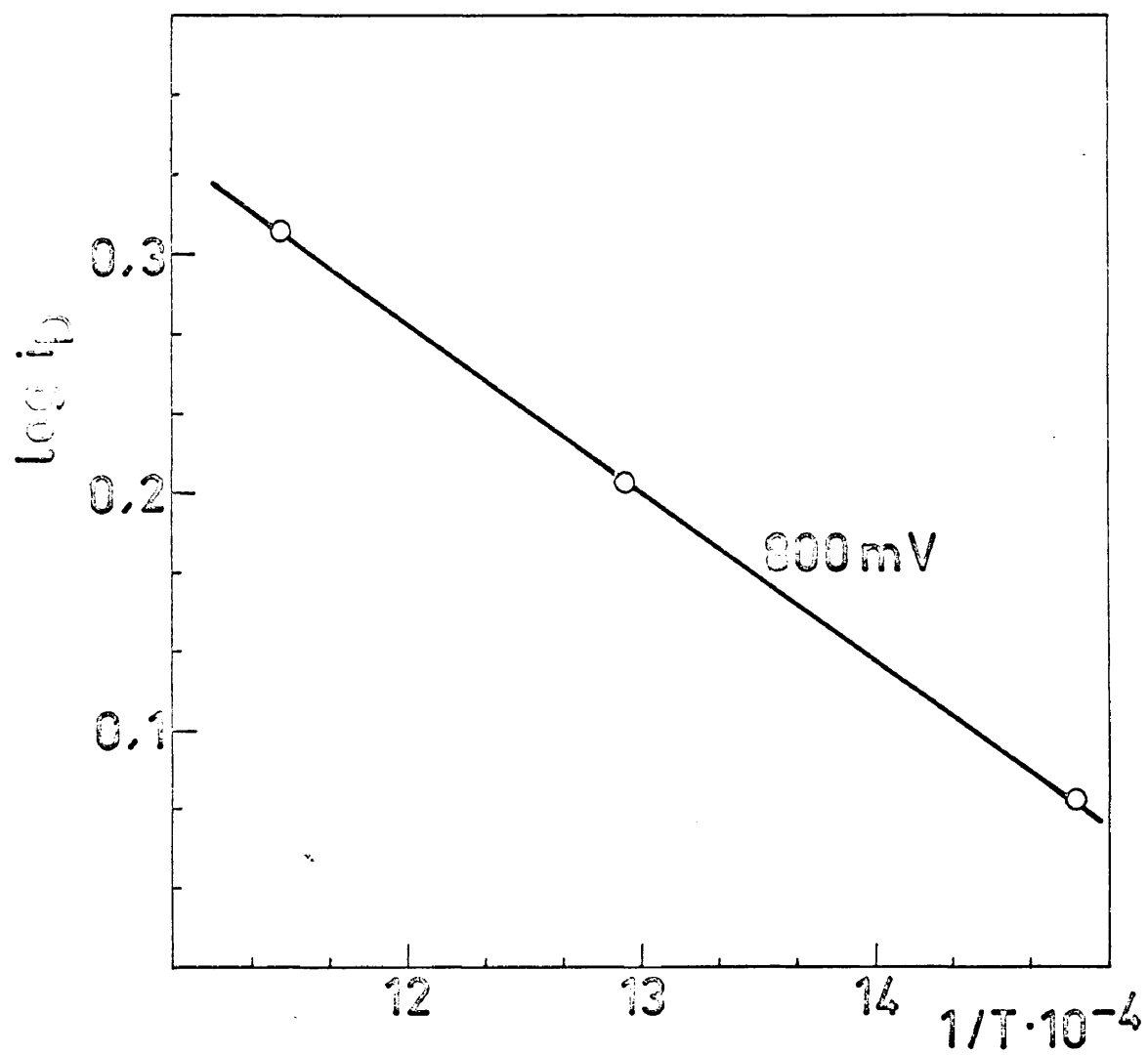


Fig 15

Galvanostática

Hierro

Secado

V.- CURVAS POTENCIOSTATICAS

5.1.- INTRODUCCION

El estudio de los procesos electroquímicos que tienen lugar en metales en contacto con soluciones acuosas y no acuosas a temperatura ambiente se ha beneficiado en gran manera por aplicación - del método potencioestático en el tratamiento de dichos problemas. La utilización e interpretación de la polarización potencioestática en la investigación de corrosión de metales y aleaciones ha sido bien - establecida y fundamentada para soluciones a temperatura ambiente (45, 46, 47, 48) pero ha sido escasamente aplicada a estudios electroquímicos en sales fundidas.

Algunos autores han utilizado el método potencioestático para obtención de curvas polarográficas en soluciones de óxidos en el eutéctico LiCl - KCl fundido (25); la influencia de la concentración de ión oxígeno en el potencial de corrosión de diversos metales en dicho fundido ha sido también estudiada por este método (49). Sin embargo, una plena aplicación del método para estudio de corrosión

en medios fundidos, sólo se ha llevado a cabo para una serie de metales nobles y aceros inoxidables - en baños de carbonatos fundidos (50, 51).

Dadas las ventajas del método potencioestático para los estudios de corrosión, especialmente si existen fenómenos de pasivación, y la mayor precisión en el trazado de curvas polarográficas cuyas ecuaciones son conocidas, hemos obtenido las curvas potencioestáticas catódicas y anódicas de muestras - de hierro en el eutéctico LiCl-KCl para completar - la investigación del proceso bajo estudio.

5.2.- METODO DE TRABAJO

5.2.1.- PARTE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO **SEGUIDO**

Con el potencioestado tipo Wenking ya descrito, se ha trazado las curvas de polarización correspondientes con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl usando como electrodo de trabajo una lámina de hierro de 1 cm² perfectamente limpia y seca y como electrodo auxiliar una barra de grafito.

El procedimiento experimental en su ejecución, lo mismo en la obtención de las curvas en -

baños sometidos a secado que en los no deshidratados es idéntico al empleado en el método galvanostático.

Las curvas de polarización fueron trazadas - variando sucesivamente el potencial en valores crecientes en sentido catódico, esperando en cada lectura la estabilización de la intensidad resultante, y luego en sentido descendiente hasta conseguir el potencial de corrosión. Del mismo modo, se han obtenido las curvas de polarización anódica.

5.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En primer lugar, se obtuvieron las curvas de polarización catódica del Fe en el eutéctico LiCl-KCl deshidratado según el tratamiento adoptado, a 400, - 500 y 600°C. Estas curvas, como se demostró al aplicar el método galvanostático, presentan ondas de difusión cuya altura aumenta con la temperatura (Figura 16). El potencial de corrosión a 400°C es de unos 550 mV frente al electrodo de Ag/AgCl y disminuye ligeramente a 440 mV. al aumentar la temperatura a los valores citados. A altos potenciales catódicos la curva adquiere la forma propia de la polarización de descarga que, como señalamos en las curvas galvanostáticas, corresponde a la descarga de iones alcalinos.

El trazado de las curvas de polarización en el eutéctico no previamente secado, en el mismo intervalo de temperaturas, manifiesta igualmente una serie de ondas de difusión cuya intensidad límite aumenta con la temperatura y cuyos valores son notablemente superiores a los observados, en las mismas condiciones, en baños fundidos sometidos a deshidratación (Figura 17). Los potenciales de corrosión disminuyen al elevar la temperatura desde un valor de 550 mV a 400°C a 475 mV a 600°C. Del mismo modo que en las curvas galvanostáticas, el depósito de metales alcalinos presenta en las curvas potencioestáticas una despolarización del electrodo en medios fundidos no secados con respecto a los deshidratados, que acusa la acción del agua absorbida u otro despolarizante sobre el metal alcalino depositado.

Las curvas de polarización catódica a 600°C trazadas sucesivamente en orden decreciente y creciente de potenciales, y continuadas en la zona anódica, muestran una histéresis en las ondas de difusión catódicas, semejante a la observada en las curvas galvanostáticas, y debida seguramente a la perturbación introducida en la solución por los depósitos alcalinos solubles en el fundido.

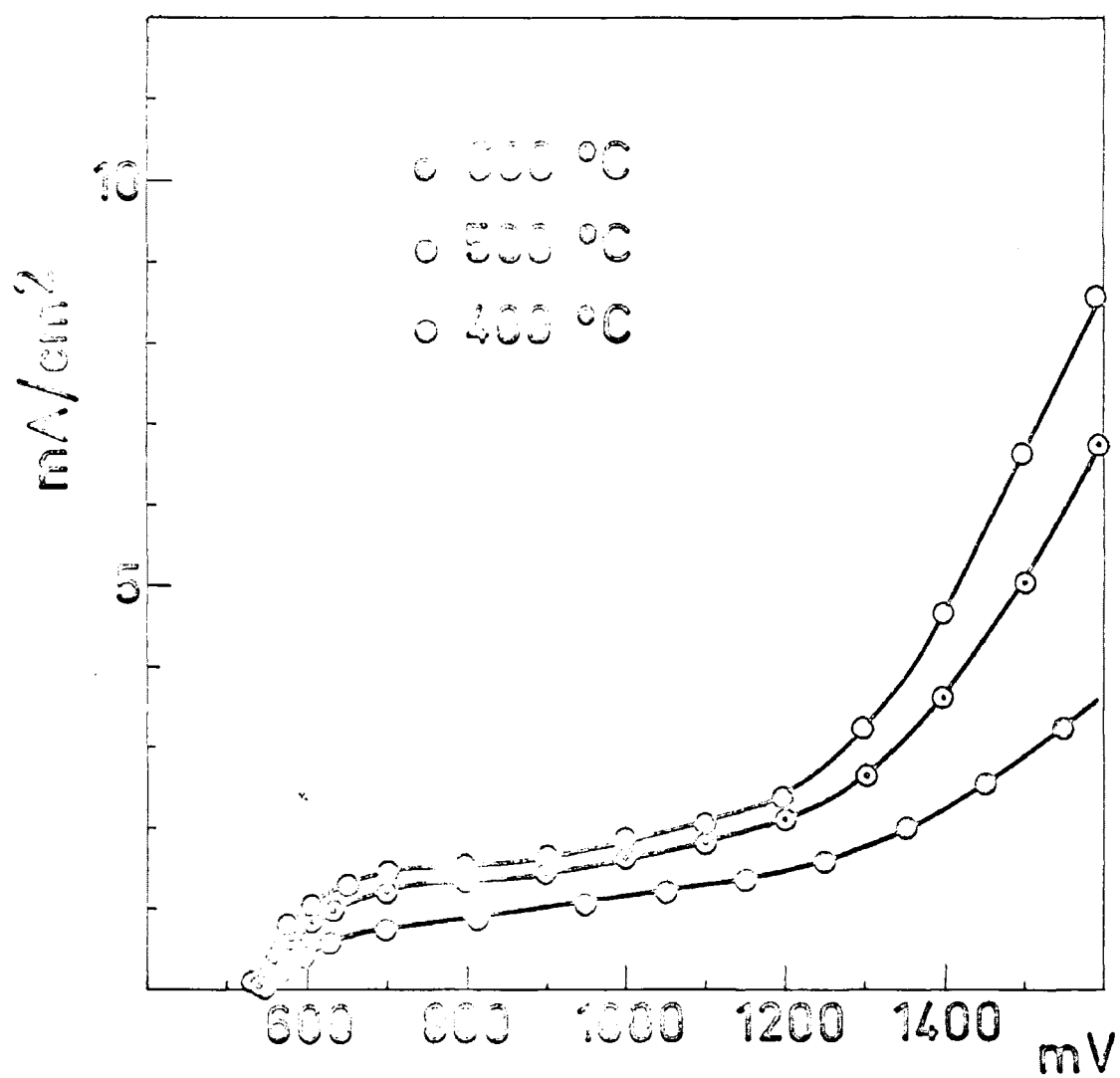


Fig 16

Potenciostáticas

Hierro

Secado

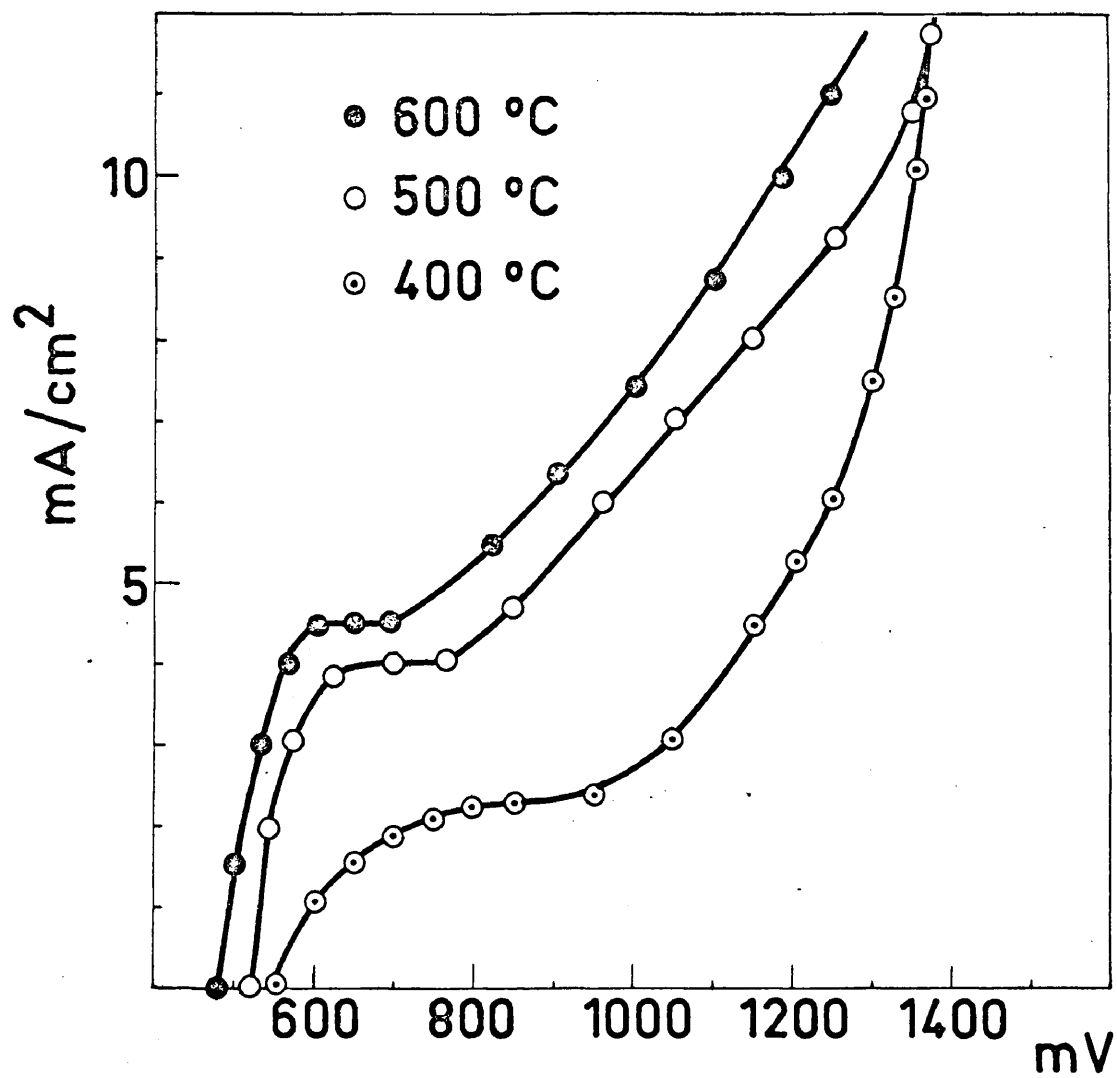


Fig17

Potenciostáticas

Hierro

Sin secado

La curva de polarización anódica presenta las características correspondientes a la presencia de una ligera polarización de descarga que en este caso corresponde a la disolución electrolítica del hierro. Ver figura 10, análoga a la obtenida en este caso.

5.4.- CINETICA DEL PROCESO

Las ecuaciones polarográficas que describen estas curvas son de nuevo las de Heyrowsky-Ilikovich, con valores de αn que varían en torno a -3 tanto en las sales secas como en las no sometidas a este tratamiento. Estos resultados corroboran los obtenidos por el método galvanostático y sugieren nuevamente que el proceso catódico de corrosión es determinado por la difusión hacia la muestra de una sustancia despolarizante que en este caso son los iones de Fe^{++} . Al mismo tiempo, con el fin de confirmar la ausencia de iones Fe^{++} en el fundido y la aparición de una segunda onda de difusión en el caso de su presencia, se llevaron a cabo una serie de experimentos, a 600°C, con fundidos sin secado y a diferentes concentra-

ciones de FeCl_2 . Las correspondientes curvas de polarización potencioestática (Figura 18) demuestran - que a fracciones de FeCl_2 de $1 \cdot 10^{-3}$ aparece una segunda onda de difusión con un potencial de depósito en torno a 930 mV, similar al observado en las curvas galvanostáticas con prepolarización anódica de la muestra de hierro. Al aumentar la concentración del FeCl_2 a $2 \cdot 10^{-3}$, fracción molar, desaparece esta segunda onda de difusión quedando solo una curva de polarización de descarga del Fe^{++} que enmascara la difusión de los iones Fe^{+++} observada en el baño - exento de iones, Fe^{++} .

Se puede concluir, pues, que los resultados obtenidos en el estudio de la corrosión del Fe en - el eutéctico LiCl-KCl con el método potencioestático concuerdan esencialmente con los obtenidos por el - método galvanostático y ratifican la hipótesis allí discutida de que la onda polarográfica del proceso catódico pertenece a la difusión de los iones Fe^{+++} producto de la misma corrosión y que los iones Fe^{++} sólo aparecen cuando son originados por disolución anódica de la muestra de Fe. Por otro lado, estos - resultados no coinciden con los observados por Deviatkin y Uekhe (20) que hallaron que el Fe en el - baño KCl-NaCl-MgCl_2 se disolvía formando iones Fe^{++} . Aunque se trata de un fundido distinto hay que hacer

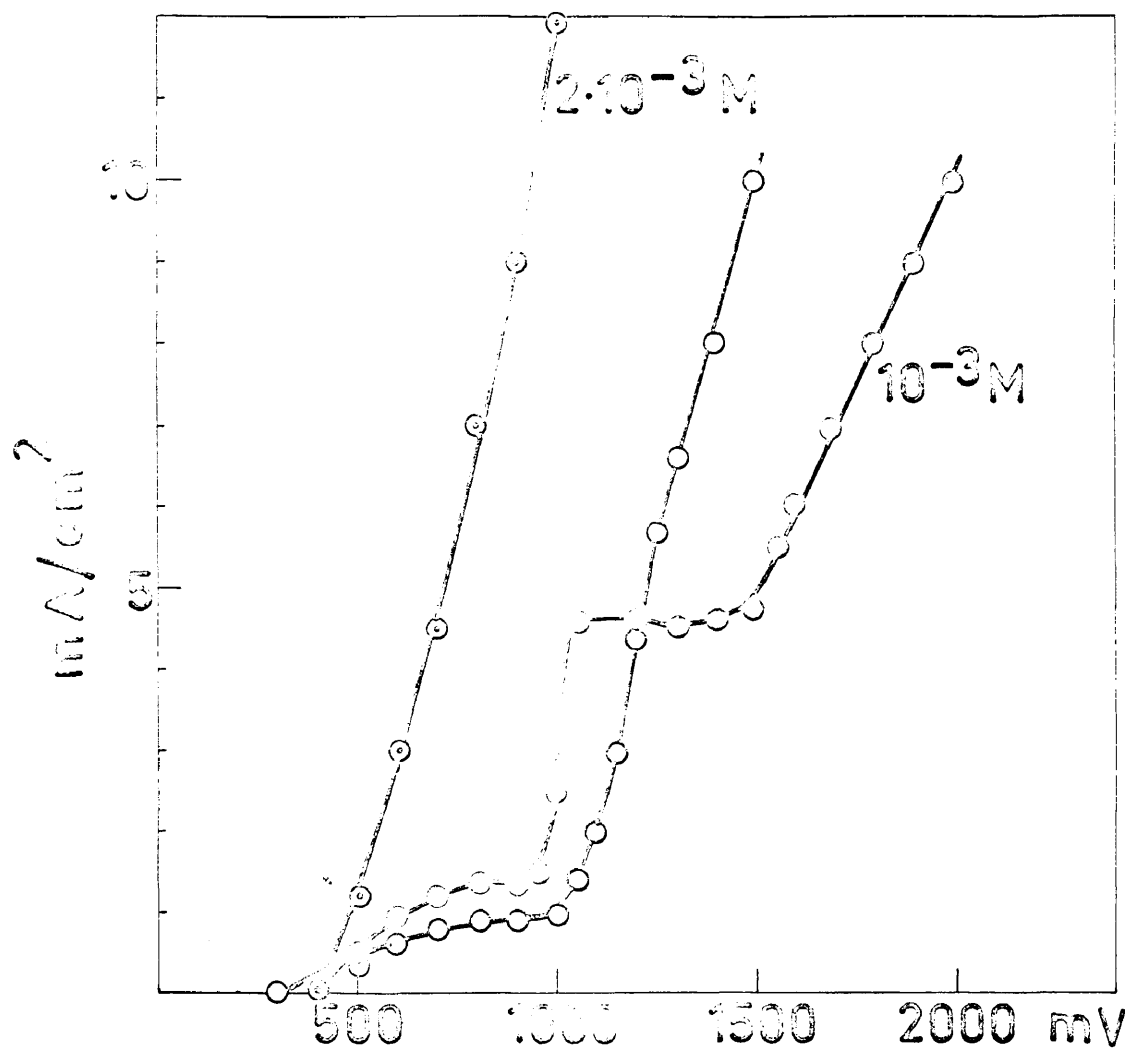


Fig 18

Potenciostáticas

Hierro

Sin secado

M=Fracción molar de Cl_2Fe

$t_2 = 600^\circ \text{C}$

la observación de que al aumentar la concentración de MgCl_2 y con ello la higroscopicidad del sistema, los potenciales de corrosión se desplazan a valores más positivos, como se puede comprobar, también, - en las curvas potencioestáticas del sistema eutéctico secado y sin secar, trazadas en este caso.

Las energías de activación calculadas a partir de las corrientes de difusión y mediante - las rectas obtenidas al representar las intensidades límites en función de la inversa de la temperatura, alcanzan valores del mismo orden que los hallados por procedimientos galvanostáticos, es de--cir de 3 y 4 Kc.mol^{-1} , para fundidos con y sin tratamiento previo de secado respectivamente.

Por último, se ha realizado un estudio cinético de la corrosión del hierro a potencial constante en el fundido de LiCl-KCl sin tratamiento - previo de secado. Para ello, se trazaron las cur--vas de velocidad de corrosión en función del tiempo, a 500°C , manteniendo el electrodo de Fe a un - potencial de 550, 650 y 1,000 mV frente al electrodo de referencia Ag/AgCl en el eutéctico citado. Los potenciales elegidos corresponden a diferentes puntos de la curva potencioestática que a su vez - responden a distintos estados del proceso electro

químico que tiene lugar sobre el electrodo de hierro. El potencial más positivo está muy próximo al de corrosión del electrodo, a esta temperatura, y corresponde a un proceso de corrosión con reacción catódica ligeramente acentuada; a 650 mV, el proceso catódico en el fenómeno de corrosión se verifica con una corriente límite de difusión de los iones que se descargan, y a 1,000 mV se ha iniciado ya otro proceso catódico, probablemente la descarga de iones alcalinos.

Las velocidades de corrosión son mayores a 550 mV que a potenciales mayores, estas varían desde 2 mg.cm⁻².h⁻¹ en 15 minutos hasta 0.8 mg.cm⁻².h⁻¹ al cabo de una hora, a partir de la cual la velocidad se mantiene constante hasta las 5 horas que es la duración máxima del experimento. Cuando el proceso catódico alcanza la intensidad límite de difusión del despolarizador, la corrosión se verifica a una velocidad que disminuye desde 1.6 mg.cm⁻².h⁻¹ a 0.1 mg.cm⁻².h⁻¹ durante el intervalo de tiempo citado anteriormente y se mantiene entonces constante hasta el fin del experimento. A 1,000 mV. existe una pequeña corrosión que varía rápidamente desde 1 mg.cm⁻².h⁻¹ a los 15 minutos hasta un valor constante de 0.1 mg.cm⁻².h⁻¹ después de otros 15 minutos y se mantienen inalterado durante cinco horas.

Las leyes cinéticas correspondientes a estas curvas de velocidad de corrosión se representan en la Figura 19 donde se observa que el proceso de corrosión a 550 mV transcurre según una ecuación parabólica del tipo $g^2 = Kt$ con un punto de inflexión, es decir, con un cambio de la constante K al cabo de media hora, mientras que a otro potencial la corrosión sigue una ley parabólica mixta. Estos resultados se corresponden con los descritos en el estudio de la corrosión química de muestras de Fe en el eutéctico a la misma temperatura y las mismas condiciones experimentales (Figura 6), sólo que la vigencia de la ecuación parabólica sólo abarca la primera hora en la corrosión a 550 mV mientras que en la corrosión química se extiende durante cinco horas antes de conseguir una velocidad constante y con ello transformarse en una ecuación lineal. Esta correspondencia no es sorprendente ya que la corrosión se realiza a un potencial 550 mV, ligeramente más catódico que el de corrosión, unos 525 mV, con lo cual se debe mantener el mismo mecanismo de corrosión descrito en el primer capítulo. Si recordamos que las reacciones parciales propuestas para la corrosión consisten en:

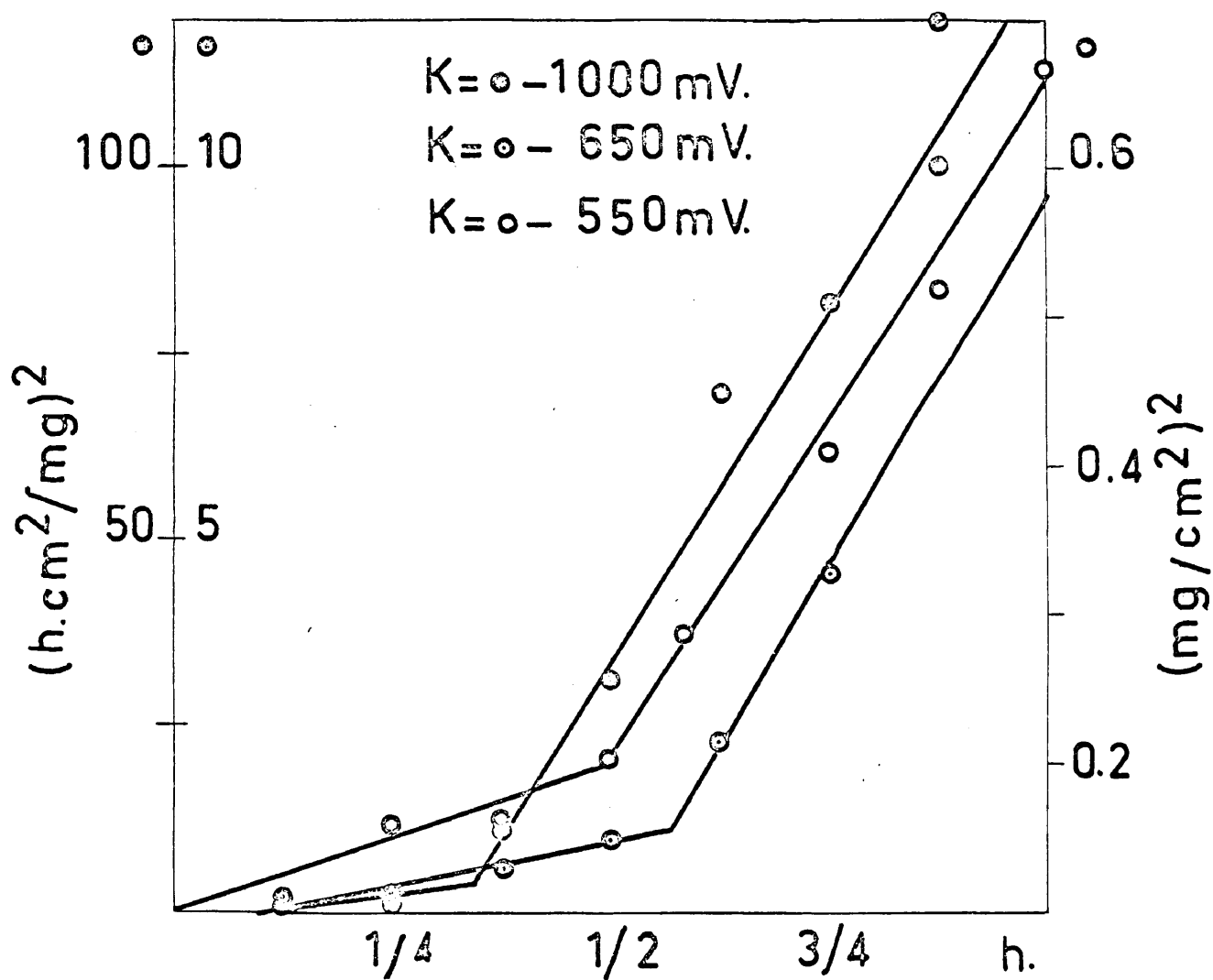


Fig.19

Hierro

Sin secado

$K = \text{mV de tension constante}$



y que en nuestro caso admitimos como despolarizante el mismo ión Fe^{+++} , al aplicar el electrodo un potencial negativo la velocidad de la reacción de oxidación disminuirá según la ecuación cinética - (52):

$$i_a = Z F k_a C_R \exp \left[\frac{-\Delta G_a - \alpha 2F \xi_1}{RT} \right]$$

donde Z es la valencia, k_a la constante de velocidad C_R la concentración de la sustancia a oxidar, ΔG es la energía de activación de la reacción, α el coeficiente de transferencia, ξ_1 la diferencia de potencial aplicado y F, R, T poseen la significación usual. Esta disminución de la velocidad produce un doble efecto en la corrosión del electrodo: decrece la velocidad de formación de la capa de óxido, alcanzando poco espesor, y origina una concentración menor de iones férricos, es decir, de despolarizante. Por lo tanto, al fijar sobre el electrodo un potencial negativo constante, la in--

tensidad irá decreciendo a medida que se consume la concentración de la especie despolarizante - junto al electrodo hasta alcanzar un valor constante igual a la velocidad de difusión de dicha especie hacia el mismo. Cuanto mayor sea esta - concentración en el fundido y menor sea el potencial negativo más tiempo se tardará en alcanzar el valor límite.

Esta situación es la que domina en la corrosión del hierro sometido a un ligero potencial negativo: la oxidación del hierro, y en consecuencia la concentración de iones Fe^{+++} disminuye, - pero es aún notable; la velocidad de descarga del despolarizador aumenta y con ello consume más rápidamente su concentración junto al electrodo, - llegando antes que en el caso de la corrosión - química a la intensidad límite de difusión. Du--rante este intervalo de tiempo, el proceso de corrosión está determinado por la velocidad de difusión de los iones metálicos a través de la li-gera capa de óxido para formar el mismo sobre la superficie del electrodo, este efecto se traduce en un mecanismo regido por la ecuación cinética parabólica. Una vez alcanzada la intensidad límite de difusión del despolarizante, el proceso - más lento en la corrosión es esta difusión, en -

consecuencia la cinética de aquella es expresada por una ley lineal con respecto al tiempo.

Al aumentar el potencial negativo a 650 mV, los efectos enumerados se exageran: la oxidación del hierro es aún menor, igualmente la concentración de sus iones, la intensidad límite de difusión se alcanza más rápidamente y su valor es más pequeño; como resultado disminuye la corrosión. Durante este intervalo influye en la cinética tanto el paso de iones de Fe^{++} a través de la capa de óxido como la velocidad de difusión del despolarizante y por ello el mecanismo es representado por una ecuación parabólica mixta:

$$\frac{x^2}{k_1} + \frac{x}{k_2} = t$$

antes de convertirse en la ecuación lineal con muy pequeña velocidad de corrosión constante. El mismo fenómeno pero en más breve tiempo, se observa al aplicar un potencial de 1 V. al electrodo.

Ultimamente se estudió la corrosión de la lámina de Fe al potencial de 1,400 mV. durante 3 horas sin apreciarse corrosión alguna, lo cual confirma la hipótesis de posible protección del hierro por aplicación de un potencial catódico al mismo.

VI.- CORROSION DEL HIERRO EN VAPORES DE LiCl-KCl

6.1.- INTRODUCCION

La corrosión de metales y aleaciones y en particular del hierro y aceros, por la acción de gases y vapores ha sido y sigue siendo motivo de numerosos estudios por la gran utilización de estos materiales en las más diversas ramas de la - técnica instrumental y por su enorme aplicación - en la industria.

Todos estos estudios han ido encaminados a conocer el comportamiento de estos materiales - frente a gases constituyentes de la atmósfera - (O_2 , N_2 , H_2O) ó aquellos otros de corriente producción en la industria (SO_2 , NH_3 , CO , CO_2 , S , - SH_2 , hidrocarburos) que les afectan directamente, ya porque son materiales constituyentes de: reactores, tuberías, etc., que los contienen, ya porque estos gases al pasar a la atmósfera están en contacto con ellos.

En general todos los trabajos tienden a - precisar los tres puntos siguientes: Constitución de la película de oxidación en función de la tem-

peratura, cinética de crecimiento del conjunto de la película y de sus diversas capas y mecanismo de la reacción.

En la oxidación del hierro por acción del aire en el intervalo de 20-400°C (56) el protóxido de hierro, FeO , no debe aparecer en la película, por ser inestable a estas temperaturas, por consiguiente los otros óxidos que pueden aparecer son: Fe_2O_3 (Hematites) y Fe_3O_4 (Magnetita). El que aparezca en este intervalo de temperatura uno u otro óxido y en distintas proporciones depende en general del tiempo de experimentación y de la constitución de la atmósfera que rodea a la muestra.

Las investigaciones que intentan establecer la cinética del crecimiento de la película de oxidación en este intervalo de temperaturas no son muy concordantes. La teoría más aceptada, a este respecto, establece que la ley de crecimiento es logarítmica por debajo de una temperatura crítica (200-325°C según algunos investigadores) y a temperaturas superiores la ley es parabólica.

Como por debajo de 570°C (57) el protóxido es inestable puede pensarse que en intervalo de temperaturas entre 400 y 570°C, la película es-

tará constituida por capas de Fe_2O_3 y de Fe_3O_4 solamente. Esto ocurre así en películas finas en donde el espesor es solo de algunas micras, pero en - el caso de películas de mayor espesor se ha demostrado por difracción electrónica que la reacción:



puede efectuarse desde 570°C hasta por debajo de 400°C .

Inversamente, en las películas formadas en el intervalo $575-605^\circ\text{C}$ (57) y que en condiciones - de equilibrio deberían tener una capa de protóxido (wustita); esta fase sólo se observa cuando las películas son suficientemente gruesas.

En el intervalo de temperaturas $605-1250^\circ\text{C}$ (57) la oxidación del hierro en el aire tiene lu--gar formándose tres capas continuas y compactas de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y FeO .

En el intervalo $400-1250^\circ\text{C}$ la ley cinética que rige el proceso es parabólica:

$$e^2 = K't$$

$$g^2 = K''t$$

t = tiempo, e = espesor de la película, g = incremento o pérdida de peso.

La representación gráfica de estas ecuaciones permite calcular K , constante de velocidad, como la pendiente de las rectas. A partir de esta y según la representación de Arrhenius, $\log K - 1/T$, la energía de activación que se calcula es de $40.5 \text{ Kcal. mol}^{-1}$.

Como la ley que rige el proceso es parabólica, la velocidad de oxidación dependerá de la difusión de los diversos iones que participan en el proceso a través de la capa de oxidación. En particular, las reacciones que se producen en las interfaces que separan las diferentes capas de la película, no ejercerán ninguna acción limitativa sobre la velocidad de crecimiento de la misma bajo estas condiciones experimentales.

Los procesos de oxidación del hierro en atmósferas distintas a la del aire y oxígeno también han recibido extensa atención (58), pero sólo existen unos pocos trabajos sobre los procesos de corrosión en atmósferas que contienen iones alcalinos; así, el de Bramm y Rahmel (59) en presencia de vapor de Li_2O y el de Fontana y col. (60) sobre la oxidación de aceros en vapores de ClNa . En

el primer caso se ha constatado que la presencia de iones Li^+ aumenta la velocidad de corrosión a 850°C mientras que apenas le afecta a temperaturas superiores.

En el caso del acero en presencia de NaCl el ataque es intergranular y el O_2 y el Na van emigrando a lo largo de la superficie metálica. Esto último ocurre porque la fase gaseosa recubre la muestra y el producto de corrosión es poroso.

Con objeto de completar el estudio referente a la corrosión del hierro y el acero (F-111) por la acción del eutéctico LiCl-KCl y debido a que la utilización de este medio salino obliga a que estos materiales permanezcan sometidos a la acción de los vapores de estas sales, se ha creído conveniente el estudio de este proceso, con ánimo, también, de incrementar dentro de nuestras posibilidades los escasos datos de que se dispone, referente al mismo.

6.2.- METODO DE TRABAJO

6.2.1.- PARTE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO **SEGUIDO**

El dispositivo experimental, así como el sistema de trabajo son exactamente los mismos que los utilizados en los estudios procedentes relativos a la corrosión del hierro y el acero sumergidos en el eutéctico LiCl-KCl fundido.

En este caso, las muestras, en número de 10, para cada ensayo, en lugar de estar sumergidas en el fundido, estaban suspendidas dentro de la célula, a una altura de unos 5 cm por encima de la superficie del líquido.

Terminado el ataque de las muestras, inmediatamente y todavía calientes se introducían en un recipiente con agua fría, con objeto de que se desprendiera la capa de productos de corrosión adherida a la superficie de las mismas y por pesa da poder determinar la pérdida de peso habida en el ataque.

Los experimentos realizados con secado previo de sales a alto vacío, según el procedimiento experimental ya expuesto, se llevaron a cabo manteniendo la célula a un vacío de 10^{-4} mm Hg mientras tenía lugar el ataque de las muestras.

En aquellos otros realizados con sales que sólo se habían secado con vacío de bomba rotatoria el experimento se llevaba a cabo en atmósfera de nitrógeno.

6.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORROSION

Las temperaturas de experimentación en una y otra serie de experimentos han sido 400, 500, - 600°C.

Tomando como tiempos los comprendidos entre 15 minutos y 12 horas, se han obtenido las curvas de velocidad de corrosión frente al tiempo, expresando la primera en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ y el segundo en horas.

La representación gráfica de estas variaciones se muestra en las figuras 20 y 21, correspondientes respectivamente a experimentos realiza-

dos con sales secadas a alto vacio y sin ser sometidas a tal procedimiento de secado.

Para mayor claridad no se ha dibujado el - intervalo de las curvas comprendido entre 5 y 12 horas, ya que en todo él la velocidad de corrosión es constante, Las curvas en uno u otro caso son - bastantes similares en cuanto a la forma.

En la primera hora de experimentación, se - observa que tiene lugar una rápida disminución de la velocidad de corrosión. A partir de este momento, la velocidad decrece lentamente hasta las 5 horas en que se alcanza un valor de la velocidad que permanece constante durante el resto del experimento hasta las 12 horas.

El aumento de la temperatura se traduce, - para el mismo tiempo de experimentación, en una velocidad de corrosión perceptiblemente mayor.

Comparando las curvas de corrosión en sales no secadas y en las deshidratadas a una misma temperatura y tiempo, la velocidad de corrosión es un poco mayor en el primer caso, considerando los tiempos a partir de una hora. A tiempos menores, a temperaturas de 500 y 600°C, no hay prácticamente diferencia, mientras que a 400°C y en este interva-

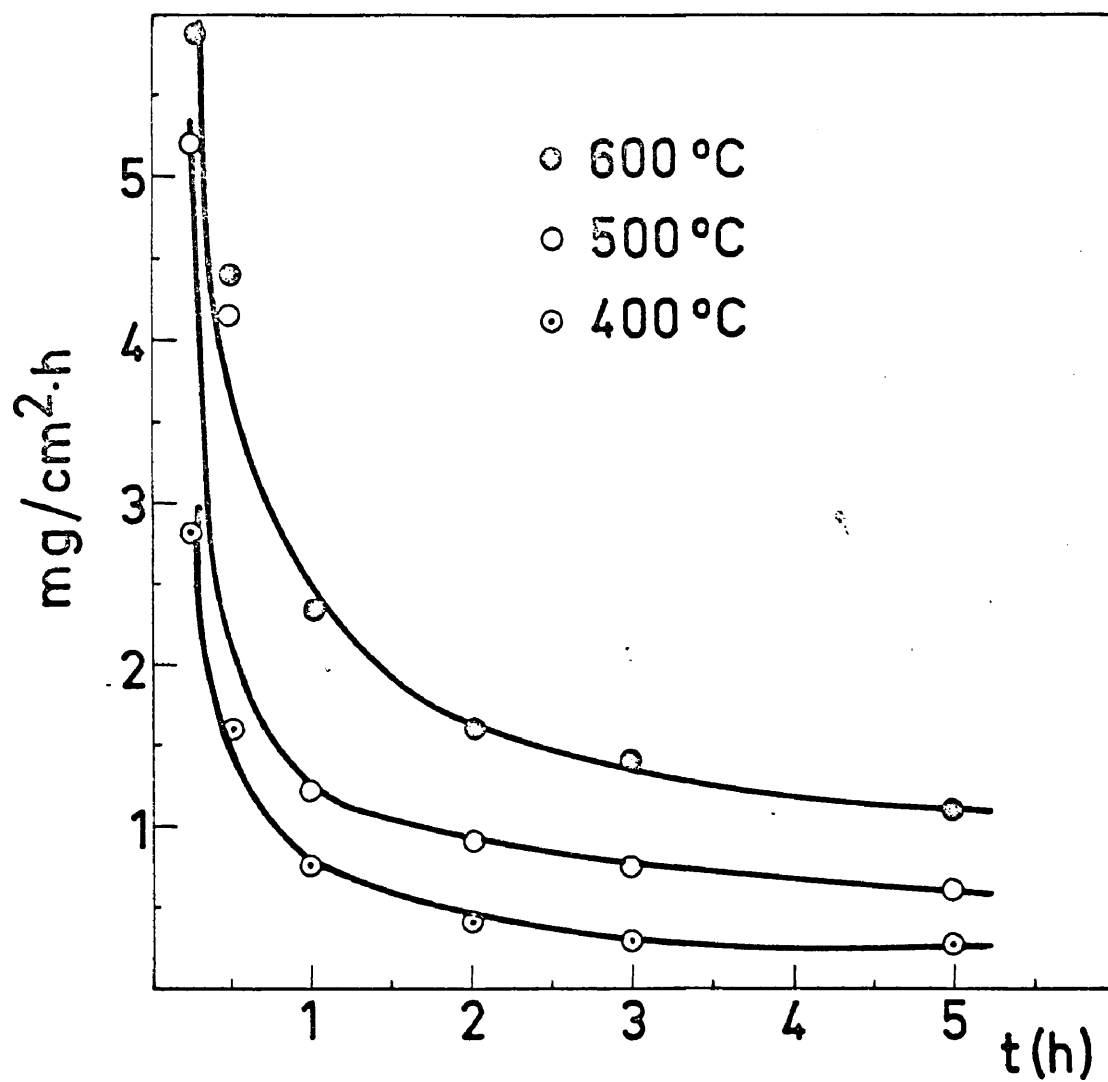


Fig20

Fase gaseosa

Hierro

Secado

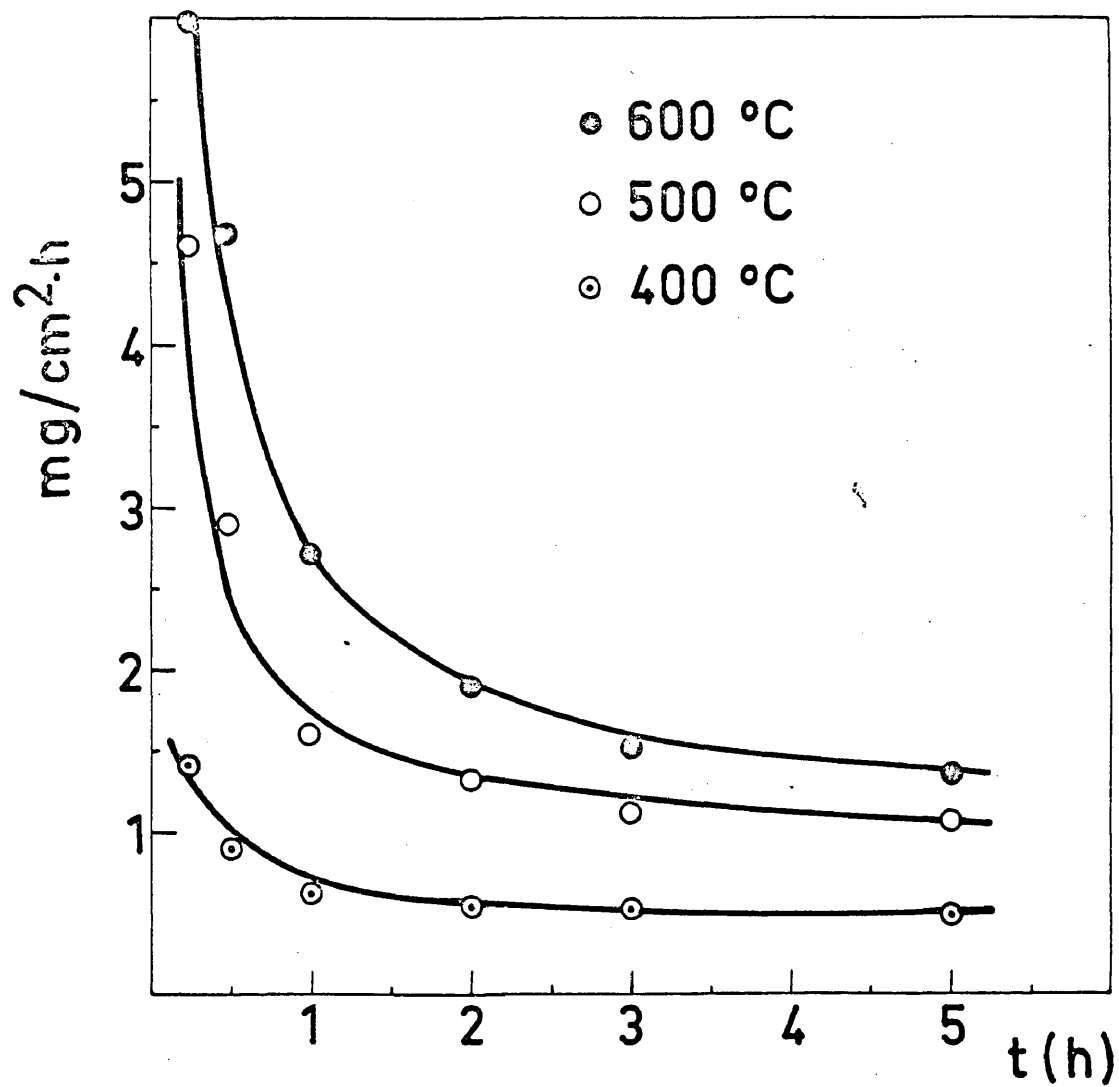


Fig 21

Fase gaseosa

Hierro

Sin secado

lo de tiempo, la corrosión es menor en baños sin secar que secados, aunque estas diferencias no se pueden tomar como significativas.

Comparadas las velocidades de corrosión en estos medios experimentales, con las que se obtienen para la oxidación del hierro a estas temperaturas a la acción del aire se observa que la corrosión es bastante mayor en los experimentos con vapores salinos que los realizados al aire.

Conforme aumenta la temperatura estas diferencias se hacen mayores, de tal manera, que a 600°C llegan a ser, en las muestras con vapores de cloruros, tres a cuatro veces mayores.

Un simple cotejo de los valores de la corrosión del hierro sumergido en el eutéctico fundido con los de este metal expuesto a los vapores del baño muestra que en este último caso la corrosión es mucho mayor. Igualmente, la corrosión en vapores alcalinos aparece mayor que al aire, en vapor de agua y en mezclas de vapor de agua e hidrógeno (58).

6.4.- CINETICA DE LA CORROSION

Después de ensayar las distintas ecuaciones cinéticas que pueden ser representativas del proceso en estudio se ha comprobado que la corrosión está representada por una ecuación parabólica del tipo:

$$g^2 = Kt$$

En la figura 22 queda representada g^2 , en $(\text{mg.cm}^{-2})^2$, frente al tiempo, expresado en horas, para muestras de hierro sometidas a la acción de los vapores del eutéctico LiCl-KCl que no ha sido deshidratado a alto vacío. Las temperaturas de experimentación correspondientes son de 400, 500 y 600°C.

A estas temperaturas se obtienen líneas rectas que terminan a 600°C en el punto correspondiente a 4 horas, a 500°C a 4.5 y por último a 400°C a las 6 horas aproximadamente.

En las curvas isotérmicas de variación de la velocidad de corrosión en función del tiempo puede apreciarse que efectivamente a partir de estos tiempos la velocidad de corrosión permanece constante.

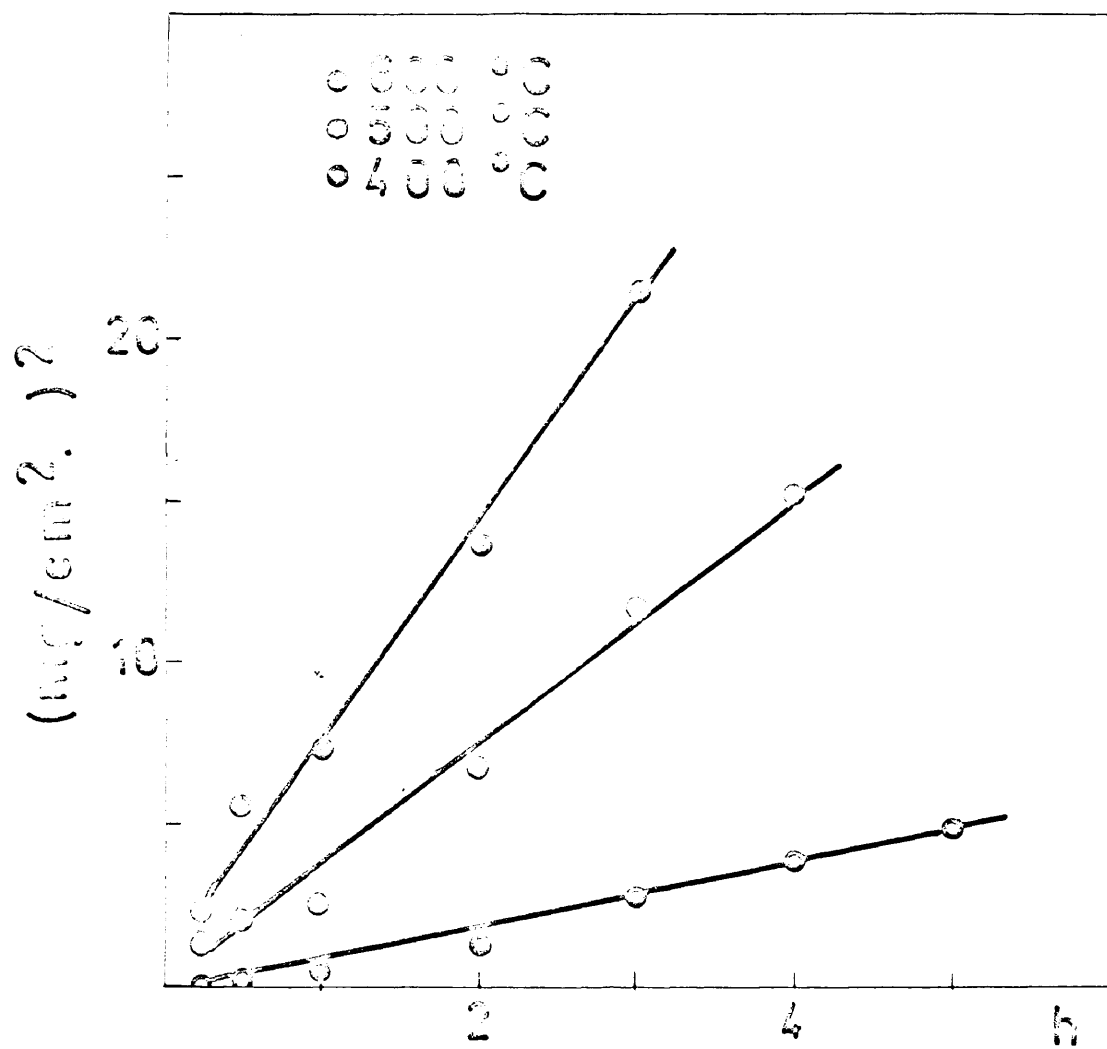


Fig 22

Fase gaseosa

Hierro

Sin Secado

En los experimentos realizados con secado previo de las sales a alto vacío la cinética del proceso es idéntica a este caso, por lo que se ha prescindido de su representación gráfica.

Calculando las constantes de velocidad, K , como pendientes de las representaciones gráficas correspondientes a las leyes parabólicas y lineales respectivamente, se han obtenido para las temperaturas de 400, 500 y 600°C los valores de K siguientes: $K_{400} = 3.4 \cdot 10^{-10}$, $K_{500} = 1.04 \times 10^{-9}$, $K_{600} = 2.17 \times 10^{-9}$, $\text{gr}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Estos valores son notablemente mayores que los obtenidos por Paidassi y Fuller (54) para el hierro en aire en este mismo intervalo de temperaturas.

Representando $\log K$ frente a $1/T$, Figura - 23, se obtiene en ambos casos líneas rectas representativas de ecuaciones del tipo:

$$K = K^{\circ} e^{-E/RT}$$

Las energías de activación, E , calculadas como pendientes de estas rectas dan para el caso de la variación parabólica el valor de 9 Kc.mol^{-1} . En los intervalos de tiempo en que la variación es lineal el valor de la energía de activación es de 4 Kc.mol^{-1} .

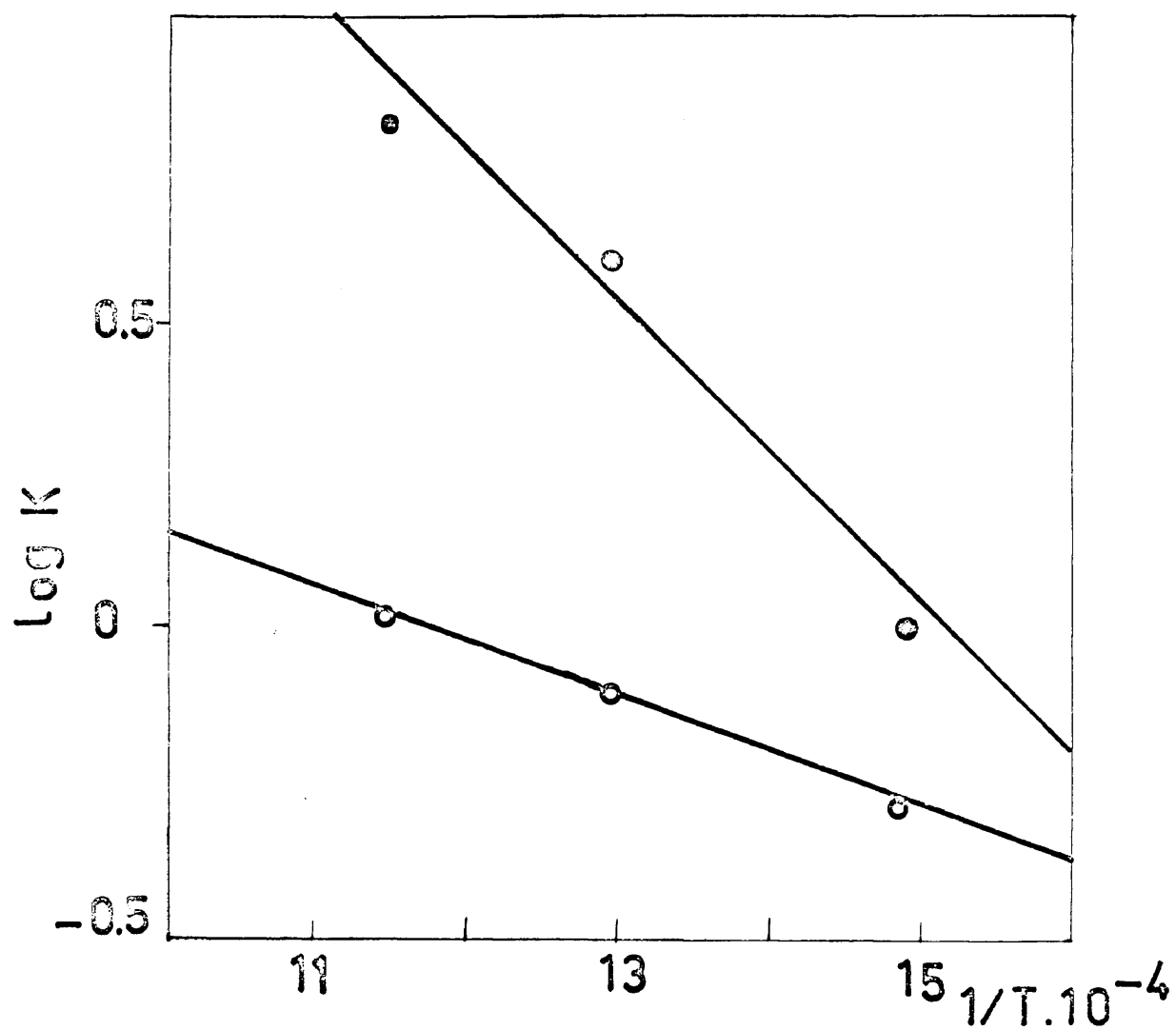


Fig 23 ● Parabólica
 Fase gaseosa ○ Lineal
 Hierro
 Sin secado

Estos valores de las energías de activación discrepan bastante de los obtenidos en la oxidación del hierro por aire u oxígeno (40.5 y 36.6 Kc.mol^{-1}) (57) en los intervalos de temperaturas $700-1,280^{\circ}\text{C}$ y $400-600^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Igualmente son bastante menores que los obtenidos para la corrosión del hierro en atmósferas de S, CO_2 , $\text{CO}_2\text{-CO}$, etc. (58) cuyos valores oscilan entre 20 y 40 Kc.mol^{-1} en temperaturas comprendidas entre 400 y $1,000^{\circ}\text{C}$.

El hecho de que estas energías sean menores que las obtenidas en otros medios gaseosos es prueba evidente de que las atmósferas de vapores de cloruros son mucho más corrosivas que las otras.

El que a tiempos mayores (variación lineal) la energía de activación sea todavía menor concuerda satisfactoriamente con el hecho, que ya se apuntaba en la descripción de las isotermas de corrosión, de que a tiempos mayores la corrosión era bastante mayor en los experimentos realizados en vapores de cloruros que en los realizados a la acción oxidante del aire.

En atmósfera de vapores de cloruros alcalinos la constante lineal es $3 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, es

decir; unas diez veces mayor que la obtenida por los autores citados para el hierro en vapor de agua en la zona en que también la corrosión sigue una ley lineal.

En los intervalos de tiempo en que la ecuación cinética parabólica es representativa del proceso, la corrosión está regida por el paso de los iones a través de la capa de productos formada. Es lógico pensar que conforme se incrementa el tiempo de tratamiento, esta capa va aumentando de espesor, se incrementan las tensiones y entonces la capa o bien se desprende y cae, o queda tan despegada que la corrosión queda limitada por la reacción interfacial del hierro con el atacante a través de una delgada capa de óxido; la ecuación cinética, entonces, manifiesta una variación lineal.

El análisis por rayos X, de los productos de corrosión de muestras de hierro a 700°C , manifiesta que en los experimentos realizados con secado previo de las sales, se obtiene magnetita, LiCl y KCl ; mientras que en aquellos en que las sales no han sido secadas se obtiene magnetita, hematita, LiCl y KCl .

Estos productos de corrosión concuerdan con los obtenidos con la corrosión del hierro en estas mismas sales fundidas cuando las muestras se sumergen en el baño.

El hecho de que aquí, nuevamente, no vuelva a aparecer wustita, perfectamente estable a estas temperaturas, obliga a pensar que, efectivamente, la presencia de cloruros alcalinos no favorece en estas condiciones la estabilidad de dicho óxido.

La presencia de los cloruros alcalinos junto con los productos de corrosión, es prueba evidente de que se depositan en la superficie metálica y, como ocurría en presencia de vapores de óxido de litio, emigran a lo largo de la superficie metálica, favoreciendo el ataque.

El que en los experimentos realizados con secado previo de las sales aparezca como producto de corrosión magnetita, a pesar de trabajar en vacío, manifiesta que en estas condiciones aún existe oxígeno ó agua en la atmósfera, aunque no en cantidad suficiente para llegar a dar hematites, que es lo que ocurre en los experimentos realizados en atmósfera inerte y sin secado de las sales a alto vacío.

Como los óxidos formados son porosos y poco adherentes la corrosión proseguirá indefinidamente a menos que se formen compuestos compactos que impidan la difusión, a través de los mismos, de los iones componentes. El incremento de temperatura aumenta la difusión de las impurezas y por tanto la velocidad de corrosión aumenta igualmente.

La observación micrográfica de una muestra de hierro sometida a 600°C a la acción corrosiva de los cloruros alcalinos durante tres horas, Figura - B, manifiesta claramente que la corrosión en este caso transcurre según un proceso intergranular; se aprecia que la penetración tiene lugar a lo largo de los bordes de grano y que los productos de corrosión formados se acumulan en los espacios intercristalinos. Este tipo de corrosión es bastante general en la oxidación de metales por gases con formación de escamas o películas porosas.

Es difícil elaborar una interpretación del mecanismo de oxidación del hierro en presencia de los vapores de halogenuros alcalinos, debido a la escasez de investigaciones dedicadas al estudio de la corrosión metálica en atmósfera de sales y, en consecuencia, a la penuria de datos que ayuden a dilucidar estos resultados. Por lo tanto, nos limitaremos a esbozar una explicación que relacione los

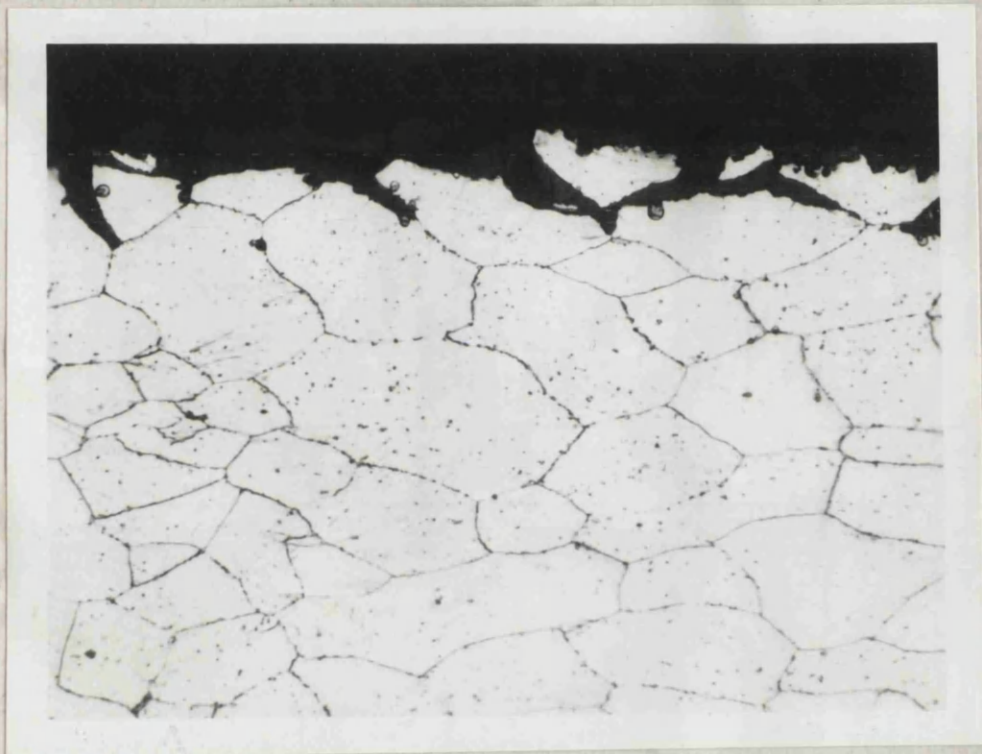


FIGURA B

**Hierro corroído por vapores del eutéctico LiCl-KCl,
a 600°C durante 3 horas.**

500 X Ataque Nital.

fenómenos aquí observados y a sugerir algunas hipótesis que los fundamente o ayude a interpretarles.

En primer lugar debemos recordar que con la oxidación del hierro al aire en presencia de oxígeno, en el intervalo de temperaturas aquí estudiado, 400-600°C, sólo se forman dos capas de óxidos: magnetita (Fe_3O_4) y hematitas (Fe_2O_3), ya que el óxido ferroso (FeO) es termodinámicamente inestable a temperaturas inferiores a 575°C. La magnetita forma la capa adyacente al metal y el Fe_2O_3 forma la capa externa, que según la bibliografía (58) alcanza a los 600°C, en el caso más favorable, un espesor del 20 % de la capa de óxido total, siendo menor a temperaturas inferiores. Al mismo tiempo, se ha comprobado que tanto el hierro como los aceros dulces expuestos a atmósferas con distintos porcentajes de vapor de agua, en este mismo intervalo de temperaturas, producen las capas de óxidos antedichas, las cuales sometidas prolongadamente a la oxidación por vapor de agua se transforman totalmente en magnetita (58). Por último, en atmósferas pobres de oxígeno es posible obtener sólo magnetita.

Por otro lado, desde el punto de vista de la conductividad, la magnetita es un semiconductor

con exceso de oxígeno y cierta concentración de vacantes catiónicas en la red, con lo cual el transporte de cargas es realizado tanto por difusión aniónica como catiónica, mientras que el Fe_2O_3 es un semiconductor de tipo n en el cual se difunden en gran parte los aniones.

Se ha demostrado que a temperaturas inferiores a 570°C , el oxígeno se difunde a través de la magnetita y de la hematita hasta entrar en contacto con el metal, formando capas de óxido descascarillables (33). Ya que estos óxidos se forman según el mecanismo de Wagner, el aumento de la velocidad de corrosión, o sea de la difusión de los iones constituyentes, mediante la introducción de iones de distinta valencia en la red de los mismos, tiene lugar según las relaciones establecidas por este autor en su teoría, así: en los semiconductores tipo n la introducción de cationes de valencia baja, por ejemplo Li^+ ó K^+ , en el Fe_2O_3 crea nuevas vacantes aniónicas y aumenta la proporción catión/anión $> 2/3$, propia de un semiconductor n.

Si el ión que se introduce es un anión, sólo los de valencia mayor que la del oxígeno aumentarán el número de vacantes ó huecos y con ello la velocidad de oxidación. En los semiconductores tipo

p, el efecto de introducción de iones de distinta valencia es el contrario, los cationes de menor valencia que el hierro disminuyen la velocidad de reacción e igualmente los aniones de mayor valencia. Por último en óxidos semiconductores tipos n, es de esperar que un empobrecimiento del oxígeno en su ambiente se traduzca en un aumento de huecos y por tanto en la velocidad de oxidación (33).

Si se aplica esta teoría a nuestro caso, con la posible presencia de iones K^+ , Li^+ y Cl^- - en la atmósfera, aparte de N_2 y O_2 , en cantidades variables, e indicios de agua, los resultados no son concluyentes. En el Fe_2O_3 , semiconductor n, - que participa en pequeña proporción en el óxido total, la presencia de K^+ y Li^+ aumentará la velocidad de difusión pero el Cl^- la disminuirá, mientras que la presencia de N_2 y la escasez de O_2 la disminuirá.

En el Fe_3O_4 , los iones alcalinos disminuyen la velocidad de oxidación mientras que el Cl_2 la aumentaría así como la concentración creciente de O_2 . Si se tiene en cuenta que el 80 % del óxido es magnetita se puede concluir que sólo los elementos que afectan este óxido son significativos, más en este caso los efectos de los cationes y aniones se neutralizan.

Ahora bien, los estudios realizados sobre los vapores de halogenuros alcalinos indican que en fase vapor el KCl posee a 600°C una presión de vapor de 4.10^{-5} mm. de Hg y el LiCl de 2.10^{-5} (61), existiendo el KCl en forma monómera fuertemente - dipolar en un 80 % mientras que el LiCl aparece - en forma de dímeros con los dipolos acoplados (62). Aunque no se ha estudiado precisamente el eutéctico LiCl-KCl en su fase vapor, existen datos sobre las mezclas de otros cloruros y fluoruros alcalinos - que revelan la presencia en todos ellos de una gran concentración de dímeros mixtos de las sales, del tipo $MNCl_2$ ó MNF_2 , es decir, hay una gran probabilidad de que el eutéctico aquí estudiado contenga en su vapor un notable porcentaje de dímeros $KLiCl_2$.

De todos modos, hay que señalar, en todos los casos, la presencia en el vapor de iones ó átomos de Cl_2 , K, y Li aunque sólo en pequeñas cantidades y por lo tanto insuficientes para ejercer apreciable influencia sobre la velocidad de oxidación por inclusión en los óxidos. Sin embargo, por la presencia del agua retenida y su consiguiente hidrólisis puede formarse HCl



así como por reacción de los vapores de halogenuros alcalinos con vapor de agua y oxígeno en este intervalo de temperaturas se puede formar Cl_2 y HCl mediante la reacción anterior y las siguientes:



El Cl_2 y HCl reaccionan entonces con el Fe formando FeCl_3 , que es volátil a estas temperaturas (p.e. - 315°C). Igualmente, el hierro puede reaccionar con el vapor de H_2O , según las reacciones:



recordando que el FeO es inestable a temperaturas inferiores a 575°C , descomponiéndose en:



La presencia de Cl_2 y HCl en atmósfera salina ha sido comprobada por Fontana y col. en un estudio (60) sobre la corrosión de aceros en atmósfera de NaCl a 600°C . Los autores subrayan que estos componentes se identifican en un principio de la operación, decreciendo su concentración con el tiempo hasta disminuir al cabo de tres horas a una cantidad despreciable. En nuestro trabajo, se apreció también la presencia de Cl_2 y HCl en la atmósfera aunque no se determinaron las concentraciones ni sus variaciones con el tiempo. Igualmente se observaron indicios de FeCl_3 en las sales condensadas sobre las paredes de la célula, aunque insuficientes para explicar la diferencia en pérdida de peso en la corrosión al aire y corrosión en presencia de vapores salinos.

A esta idea contribuyen también nuestros resultados al demostrar que la atmósfera de sales secas es menos corrosiva que la del sistema no sometido a tratamiento de secado. La presencia de KCl y LiCl en los productos analizados por rayos X se explica por condensación de estas sales sobre las muestras de hierro investigadas.

Es evidente pues que el notable aumento de la velocidad de oxidación en presencia de vapores

del eutéctico LiCl-KCl puede ser debida en gran parte a la existencia de pequeñas cantidades de sustancias corrosivas, Cl_2 y HCl , en dicha atmósfera, aunque no es posible detallar el mecanismo por el cual se desarrolla tal acción.

VII.- CORROSION QUIMICA DEL ACERO EN EL EUTECTICO LiCl-KCl FUNDIDO.

7.1.- INTRODUCCION

No son muchos los estudios realizados sobre la corrosión de aceros en mezclas o eutécticos de cloruros de metales alcalinos o alcalino-térreos fundidos (18); así como en estos cloruros simples fundidos (63), (64). En todos estos estudios se han utilizado métodos gravimétricos y de medidas de f.e.m. frente a un determinado electrodo de referencia.

Stepanov y Kachina-Pullo (18), han estudiado la corrosión de diferentes aceros y también diversas aleaciones de Mn, Cr, Ni, Al, W, Mo, Ti con el Fe en una mezcla de cloruros de Na, K y Mg fundidos a las temperaturas de 700, 750 y 800°C. En el trazado de las isérmicas de velocidad de corrosión frente al tiempo, advirtieron que la velocidad de corrosión disminuye rápidamente frente al tiempo en las primeras tres horas, a partir de las cuales lo hace más lentamente hasta que llega a punto en que prácticamente permanece constante.

Estos autores, observaron también, que las aleaciones a base de Ni muestran una estabilidad - más satisfactoria que los aceros cromo-niquelados y aceros puros, apreciando que la capa de productos de corrosión, insoluble, que recubre la muestra, tiene más consistencia en las aleaciones niqueladas que en los aceros puros.

Stepanov y Sineva (63), apreciaron también este comportamiento de las aleaciones cromo-niqueladas en $MgCl_2$ fundido. Observaron que tenía lugar una corrosión selectiva del cromo y explicaron este hecho desde el punto de vista electroquímico: - considerando que, tanto los potenciales electródicos como los estacionarios aumentan en valores positivos en el orden Cr-Fe-Ni en este medio, la corrosión de dichos metales variará, disminuyendo, - en el mismo sentido que los tenemos escritos.

En el estudio de la corrosión de diversos aceros en $MgCl_2$ y KCl fundidos, Stepanov (64) resalta el hecho de que debido a que el $MgCl_2$ es más higroscópico, la velocidad de corrosión en sus fundidos es cuantitativamente mayor que en los de KCl. A esta circunstancia se atribuye también el que la disminución de la velocidad de corrosión en las - primeras horas de experimento sea mucho menos aguda en los realizados con el KCl fundido que en los

que se ha usado $MgCl_2$.

Como ya apuntábamos para el Fe, todos los autores interpretan la corrosión como un proceso electroquímico en el cual el metal pasa a la solución como un ión, en la parte anódica de las microcélulas formadas en la superficie metálica de la muestra, mientras que en la parte catódica se descargan iones H^+ procedentes de la hidrólisis de las sales por las trazas de humedad que existan en el medio.

Tratando de incrementar los datos que se tienen del comportamiento del eutéctico LiCl-KCl, dada la importancia que ha adquirido en sus usos y como antes se ha realizado con el Fe, hemos abordado el estudio del comportamiento del acero al carbono F-111 de composición: (% C, 0.10-0.20, - % Si, 0.15-0.30, % Mn, 0.30-0.5, % S, 0.005, % P, 0.005) en dicho eutéctico, con objeto de ver la influencia del secado, temperatura y energías que determinan los procesos de corrosión del mismo.

7.2.- METODO DE TRABAJO

7.2.1.- PORTE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO SEGUIDO

La técnica experimental seguida concuerda exactamente con la seguida en el estudio preceden-

te para el Fe, por lo que huelga repetir su descripción.

Como los valores de velocidad de corrosión - aislados no son perfectamente reproducibles, en todos los casos, se han tratado también, simultáneamente 10 muestras, de modo que utilizando la media aritmética de las pérdidas en peso, los valores finales de corrosión fueron bastante coincidentes.

7.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORROSION

Se han realizado dos series de experimentos con láminas de acero en el baño LiCl-KCl a las temperaturas de 400-500-700 y 800°C, la primera sin secar las sales a alto vacío y la segunda secándolas según la técnica ya expuesta anteriormente.

De esta manera, se han obtenido las curvas de variación de la velocidad de corrosión en función del tiempo que las muestras han estado sometidas a la acción del baño fundido. Se ha tomado como unidad de tiempo la hora y como unidad de velocidad de corrosión $\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Los tiempos de experimentación han variado entre 15 minutos y 12 horas.

Las curvas de velocidad de corrosión obtenidas frente al tiempo, han sido representadas en las figuras ²⁴ y ²⁵, las primeras corresponden a baños sometidos a secado y las segundas a baños sin secar.

Se puede apreciar que en ambas condiciones experimentales y en el intervalo de temperaturas observado, las isótermas de corrosión obtenidas son de tipo semejante. En tales isótermas, se puede apreciar también, que en la primera hora de experimentación la velocidad de corrosión disminuye rápidamente, a partir de la cual lo hace mucho más lentamente, tendiendo hacia un valor constante (no se ha dibujado el tramo correspondiente al intervalo entre 5 y 12 horas precisamente porque los valores de la velocidad, difieren muy poco en todo este tiempo).

En ambos casos y para un mismo tiempo, las velocidades de corrosión aumentan perceptiblemente con el incremento de temperatura. Comparando detalladamente las isótermas de uno y otro sistema se observa que la velocidad de corrosión es ligeramente más pequeña en las sales deshidratadas que en las que no lo han sido. Estas diferencias se hacen todavía menores conforme aumenta el tiempo de experimentación y disminuye la temperatura.

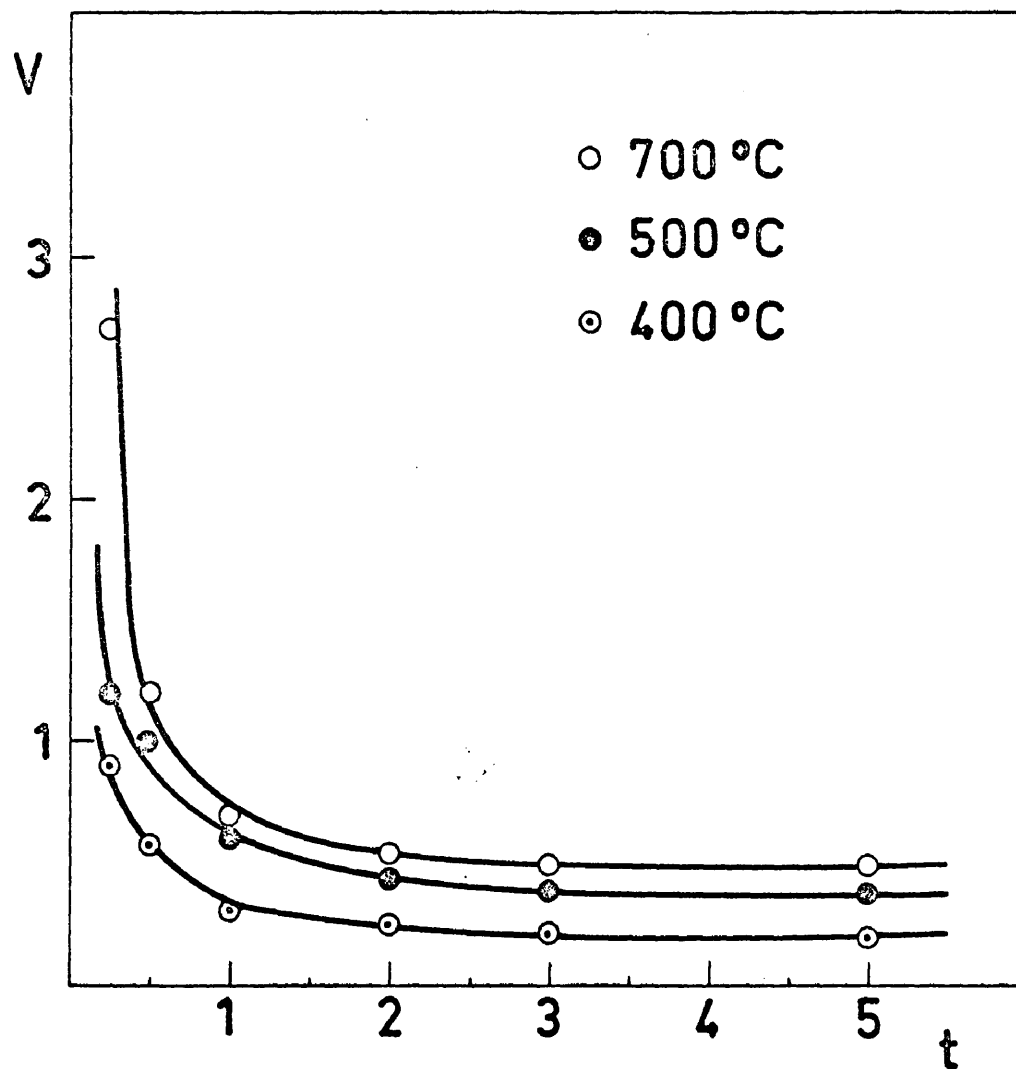


Fig 24 t =horas V =mg/cm².h

Fase líquida

Acero

Secado

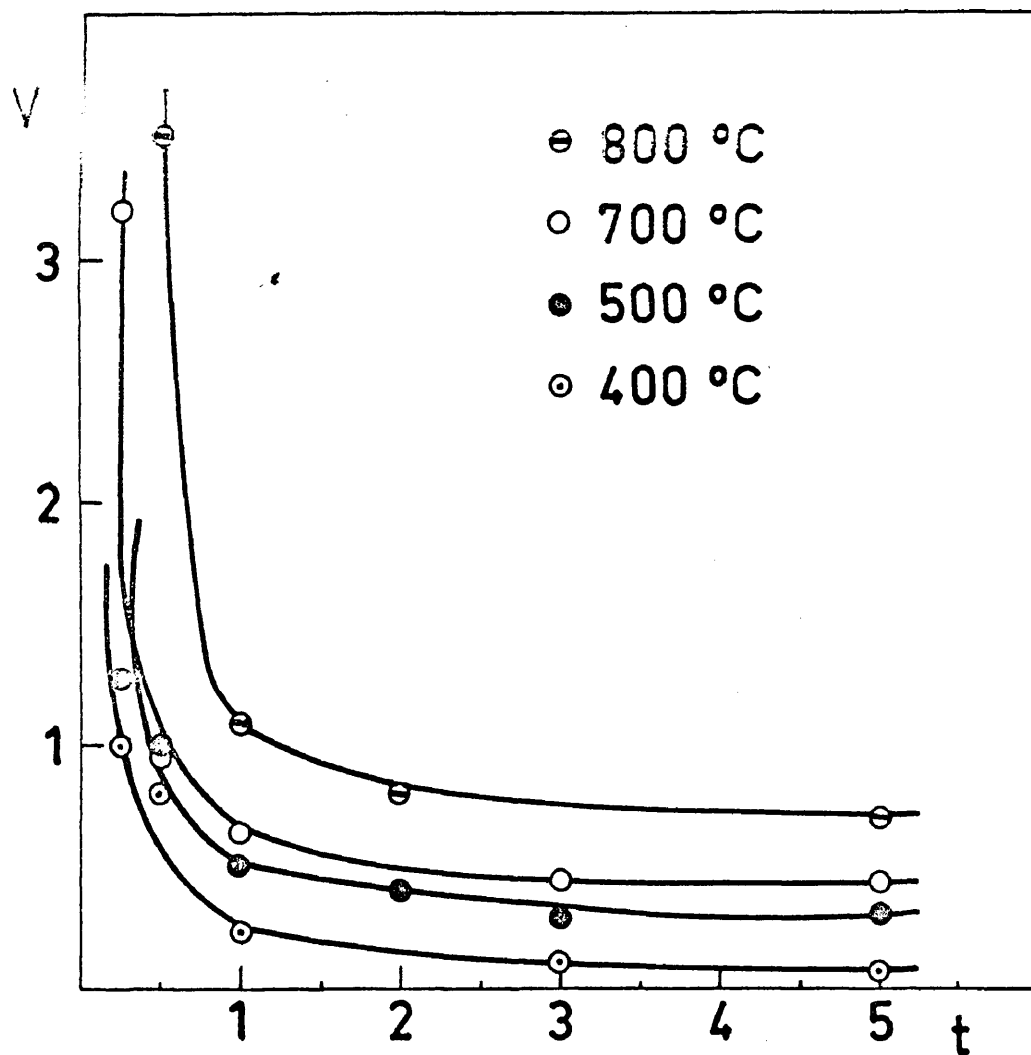


Fig 25 t =horas V =mg/cm².h

Fase líquida

Acero

Sin secado

Los valores de corrosión obtenidos concuerdan bastante bien con los obtenidos por Stepanov y Kachina-Pulio (18), (64) para el acero St-2 (nomenclatura rusa) (% C, 0.04, % Si, 0.043 y % Mn, 0.28), similar al que se ha utilizado en este trabajo, en mezclas de MgCl_2 , KCl y NaCl fundidos y en MgCl_2 y KCl aislados, igualmente fundidos a 700°C . Los valores obtenidos por ello oscilan entre $1.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para 1/2 hora y $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ a cinco horas, a 700°C , tanto en mezclas de sales como en los mismos cloruros aislados. Comparados estos valores de velocidad de corrosión con los que se obtienen en disoluciones acuosas salinas, como ya se vió para el hierro, (28, 55), se observa igualmente que la corrosión en el acero es de un orden 20 veces mayor que en medios acuosos.

7.4.- CINETICA DE LA CORROSION

El estudio de la corrosión del acero en el eutéctico LiCl-KCl fundido, ofrece, en este caso, una panorámica muy similar a la que presentaba el estudio del hierro en las mismas condiciones experimentales, expuesta en el apartado correspondiente.

Partiendo, como ya es admitido, de que la disolución se realiza a través de procesos electroquímicos con formación de óxidos insolubles en el medio, a partir de las isotermas de velocidad de corrosión, se pueden trazar las de pérdida de peso de la muestra con el tiempo y a partir de ellas - elegir y ensayar las ecuaciones cinéticas que pue dan ser representativas del fenómeno observado.

En el estudio de la corrosión del acero, igual que en la del hierro en este mismo medio, - se ha comprobado que la velocidad de corrosión es tá representada por una función parabólica del ti po:

$$g^2 = K t$$

En la Figura 27 se representa g^2 expresada en $(mg.cm^{-2})^2$ frente al tiempo en horas para - muestras de acero sometidos a secado a las tempera turas de 400-500 y 700°C.

Se puede ver que a tales temperaturas se obtienen líneas rectas fraccionadas en dos tramos de distinta pendiente iniciado el segundo en el - punto correspondiente aproximadamente a 3 horas -

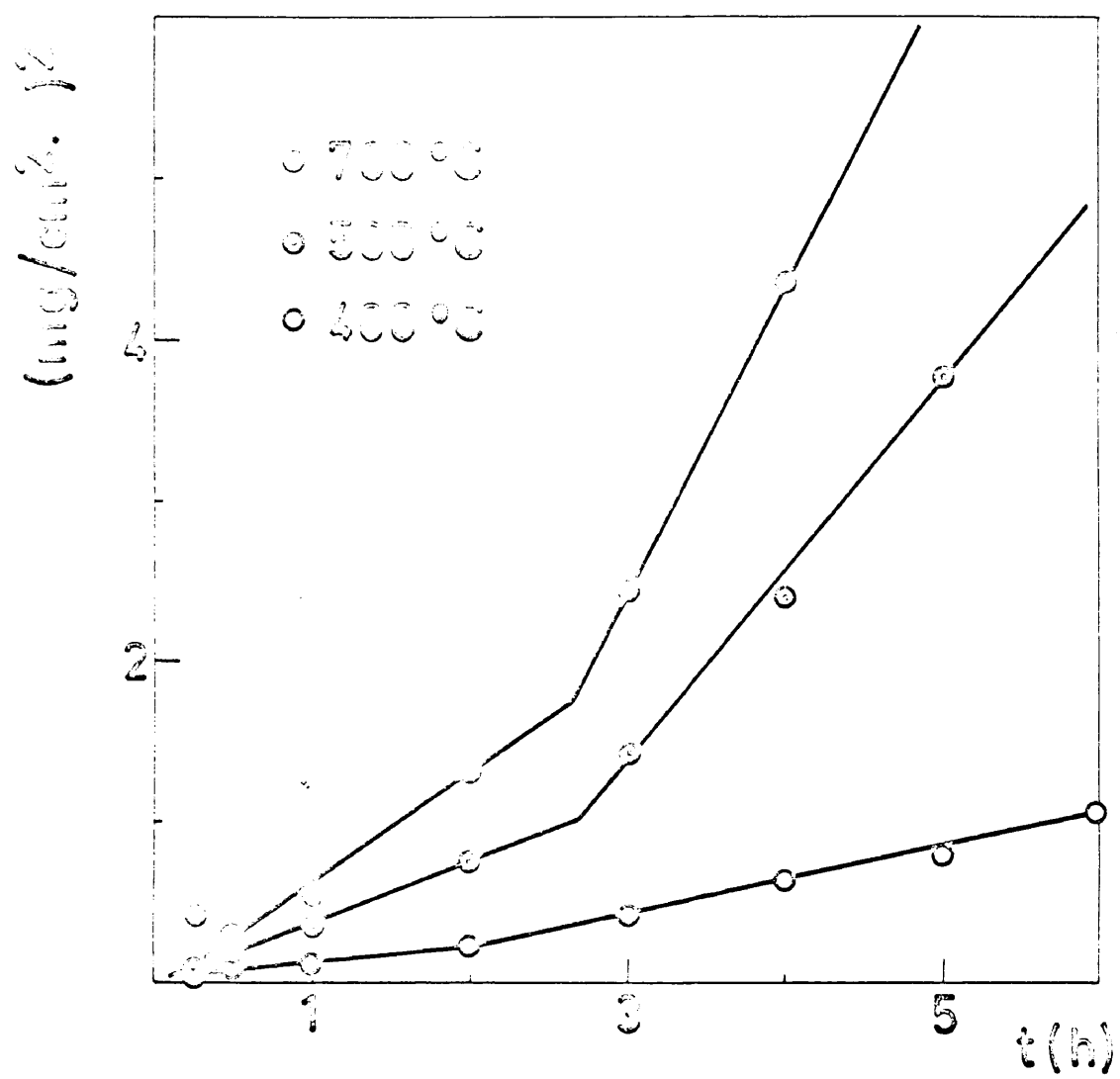


Fig 27

Fase líquida

Acero

Secado

contadas desde el momento en que se inició el experimento. El cambio de pendiente de la recta responde a un cambio en el mecanismo, aunque ambos cumplen un mismo tipo de ley cinética determinante del proceso.

Igual que ocurría en el estudio precedente relativo al hierro, la representación gráfica de $\log K$ (calculado como pendiente de las líneas g^2 - tiempo) frente al inverso de la temperatura absoluta da rectas representativas de la ecuación:

$$K = K' \cdot e^{-E/RT}$$

a partir de la cual se calculan las energías de activación entre los intervalos de una a tres horas y de tres a cinco horas, obteniéndose los valores 8 y 10 Kc.mol⁻¹ respectivamente.

Los valores de K para la ley cinética parabólica son para el primer tramo de recta 2.8×10^{-11} , 1.01×10^{-10} y 1.8×10^{-10} g².cm⁻⁴.s⁻¹, a las temperaturas de 400, 500 y 600°C. Para el segundo tramo y para las mismas temperaturas K vale 5.7×10^{-11} , 3.3×10^{-10} y 6.1×10^{-10} g².cm⁻⁴.s⁻¹ respectivamente.

Después de 5 horas, el proceso de corrosión sigue una ley lineal, ya que, como queda de manifiesto en las isótermas de velocidades de corrosión a - partir de este tiempo las velocidades se mantienen constantes, prácticamente, a distintas temperaturas.

El estudio de las ecuaciones cinéticas representativas de la corrosión del acero en baños no sometidos a secado, demuestra que el proceso en este medio presenta las mismas características que - las ya descritas para baños secados pudiendo prescindirse de la representación gráfica del mismo.

Análogamente a como ocurre en el estudio - con el hierro, los productos de corrosión se recogen al finalizar el experimento en forma de escamas de óxidos insolubles en el medio. La ecuación cinética parabólica es representativa de un proceso en que la corrosión está regida por el paso de partículas ó huecos a través de la película de corrosión, siendo, a su vez, el movimiento de dichas partículas dirigido por el gradiente de potenciales. Por - lo tanto, en el tiempo considerado, 5 horas, es de suponer que gran parte de la capa de óxido permanece adherida al metal; con lo cual, el proceso de difusión de los iones a través de esta capa es el paso determinante de la corrosión y su cinética expresada por la ley parabólica. Al aumentar el tiempo,

la corrosión aumenta y por tanto aumenta la capa de óxido. Este óxido se hace más poroso, se crean tensiones, que aumentan con el espesor, se forman grietas y se desprende de la superficie metálica.

A partir de este momento sólo ofrece resistencia a la corrosión una ligera capa de óxido, la ley cinética parabólica se convierte entonces en una ecuación lineal.

Analizando por rayos X, según el método - Debye, los productos de corrosión del acero en - los fundidos con sales secadas y sin secar, a - 700°C , resulta que los óxidos que se obtienen en el primer caso (sales secadas) son magnetita acompañada de hierro α , mientras que en fundidos de - sales sin secar se obtiene magnetita y hematita. En ningún caso aparecen trazas de wustita.

En los experimentos realizados con sales sometidas a secado, el contenido en agua hace que el oxígeno sea suficiente para dar magnetita, pero insuficiente para que el Fe_3O_4 se oxide a Fe_2O_3 . En el otro caso de fundidos sin secado el contenido de O_2 es mayor y se obtiene mezcla de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 :

El que a esta temperatura no se obtenga FeO , según manifiesta el diagrama de fase Fe-O_2 , nos obliga a admitir que la presencia de cloruros fundidos - amplía la zona de temperaturas en que el óxido es - inestable, teniendo en cuenta además de que la presencia de H_2O en el fundido conduce a la oxidación - del FeO hasta Fe_3O_4 ó Fe_2O_3 .

Aplicado a la corrosión del acero la teoría de corrosión de metales en sales fundidas, como ha - sido hecho en el hierro, el metal pasa al baño en - ciertos puntos de los bordes de grano, que actúan de zona anódica mientras que en otros los electrones liberados reducen cationes ó impurezas, oxidantes. Según esto, la corrosión vendrá condicionada por la - afinidad del baño por el metal, potencial redox de - las sales fundidas, ó por la existencia en el baño - de especies reducibles.

Esta corrosión podría llegar a detenerse, - bien porque se llegue al equilibrio de potenciales - entre el baño y el metal a disolver ó bien porque el metal forme un compuesto insoluble que se adhiera a la superficie del metal e impida el contacto con el baño pasivándolo. Si por el contrario el metal forma compuestos insolubles que no se adhieren, complejos

ó hay presencia de impurezas reducibles, no se alcanza el equilibrio y la corrosión prosigue indefinidamente. La corrosión se inicia por la diferencia de potenciales entre el potencial redox del fundido y el del metal en el mismo medio.

Admitida la presencia de H_2O en el fundido, - como ha quedado demostrado anteriormente, es de esperar que el proceso de reducción más probable sea



Los H^+ , como el poder polarizante del catión Li^+ es bastante intenso, sería proporcionado por la reacción:



Se debe tener en cuenta que, además del H^+ , como especies reducibles pueden actuar el SiO_2 , O_2 , CO_2 , CO e impurezas metálicas.

Las reacciones totales del acero en el eutéctico $LiCl-KCl$ con trazas de agua, según los resultados del análisis por rayos X serían:





Igual que se apuntaba en la corrosión del Fe, los óxidos de Fe son perosos, poco adherentes e insolubles en el sistema, la corrosión proseguirá pues indefinidamente, a menos que se introduzcan impurezas que afecten al potencial. El proceso vendrá determinado en consecuencia por la reducción catódica de cationes del baño, o de las impurezas. Ya que estas impurezas existen en pequeñas concentraciones, el incremento de temperatura aumentará la difusión de ellas y por tanto la velocidad de corrosión, tal como se ha expresado en la descripción de las curvas de velocidad de corrosión frente al tiempo.

Al iniciarse los experimentos, como la concentración de las moléculas de H_2O es suficientemente grande, el proceso más lento será la formación de la capa de óxido y el mecanismo de corrosión será expresado por una ecuación parabólica. En el transcurso del tiempo, la concentración de H_2O e impurezas junto al metal disminuye, la corrosión será determinada por el proceso de difusión de las mismas al metal, la velocidad de corrosión llega a hacerse constante y el mecanismo

se expresa por una ecuación lineal tal como veíamos que ocurre a partir de las 5 horas de experimentación.

Comparadas las isótermas de velocidad de corrosión del acero, en el eutéctico LiCl-KCl fundido, con las obtenidas para el hierro en el mismo medio, se observa que, en aquellos experimentos en que las sales han sido secadas previamente, las velocidades de corrosión son ligeramente mayores en el acero - que en el hierro; esta diferencia aumenta conforme aumenta la temperatura y disminuyen los tiempos de experimentación.

En aquellos ensayos en que las sales no han sido sometidas a secado previo puede decirse que - las velocidades de corrosión son prácticamente las mismas, aunque, a tiempos pequeños, 1/4 y 1/2 horas existe una velocidad de corrosión ligeramente mayor en el acero que en el hierro aunque esta diferencia no parece ser muy significativa.

Los valores de velocidad de corrosión obtenidos en este trabajo para el acero F-111, nomenciatura española, cuya composición ya ha sido expuesta, son similares que los obtenidos para los aceros St-2 y St-3, nomenclatura rusa, de composición semejante al aquí utilizado, tanto en baños de $MgCl_2$ fundido,

a 800°C (64), como en mezclas de MgCl_2 , KCl y NaCl fundidos (18) a 700°C. Sin embargo; comparados con los que no obtienen con aceros cromo-niquelados en estos mismos medios (18, 64), la velocidad de corrosión es en general mayor en el acero motivo de este estudio, que en los otros.

Si se considera la variación de velocidad de corrosión con el contenido en Cr y Ni de estos aceros se observa que según aumenta el contenido en cromo, a partir de un valor de 18 %, la corrosión va haciéndose mayor, aproximándose a los valores obtenidos para los aceros St-3, St-2 y F-111 a las mismas temperaturas.

Las diferencias observadas entre las velocidades de corrosión del hierro y del acero pueden explicarse satisfactoriamente atendiendo a la diferencia de composición de las dos sustancias.

El manganeso, debido a la similitud de sus propiedades químicas con el Fe, manifiesta una influencia sobre la corrosión del mismo más bien despreciable (65), sin embargo el silicio igual que el cromo y el aluminio presenta una corrosión selectiva (65) con una dispersión de partículas de óxido de silicio en la zona superficial de la aleación, que se convierte posteriormente en SiO_4Fe_2 .

La protección de este acero dependerá entonces de la velocidad de difusión de los iones hierro a través de esta sustancia.

Además de esto, la presencia de Si (66) - conduce, por reducción de los óxidos de hierro a la precipitación de la sílice y a la rotura de la película de óxido, poniendo así el hierro al desnudo. En estas condiciones la cinética de oxidación se traduce o puede traducirse, en un fenómeno de aceleración periódica que haga que la velocidad de corrosión pueda ser mayor.

En la observación micrográfica de una lámina de acero mantenida durante 3 h. a 600°C. Figura C puede apreciarse que la corrosión tiene lugar de una manera superficial homogénea aunque con ligeros valles en los bordes de grano, que es donde se supone se inicia el ataque que luego se transmite a todo el conjunto; lo cual indica la disolución del acero en los puntos activos del mismo y el correspondiente pulido de la muestra.

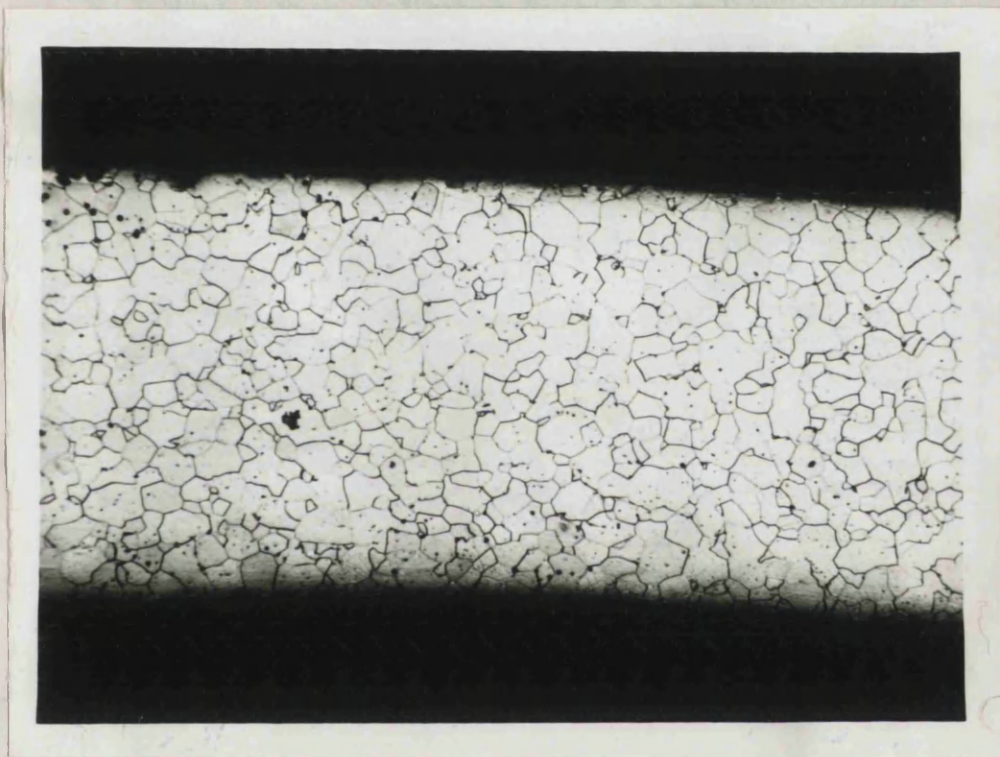


FIGURA C

Acero F-111 corroído en el eutéctico LiCl-KCl fundido, a 600°C. durante tres horas.

100 X Ataque Nital.

VIII.- CURVAS DE POLARIZACION GALVANOSTATICAS

8.1.- INTRODUCCION

Es escasa la bibliografía de que se dispone sobre el estudio del proceso de corrosión electroquímica del acero por medio del trazado de curvas galvanostáticas. Como se citaba en el estudio precedente relativo al hierro, Tomazov y Tugarinov (19) han estudiado la corrosión del Fe en NaCl fundido mediante curvas de polarización catódicas y anódicas demostrando que el proceso catódico es el determinante de la corrosión y que en él influye principalmente la difusión del despolarizante desde el seno del fundido hasta el electrodo.

Posteriormente Deviatkyn y Ukshe (67) han estudiado las curvas de polarización galvanostáticas y de carga catódicas de un acero de bajo contenido en carbono (St-2), en baños fundidos de KCl - NaCl con distintos contenidos de $MgCl_2$ a 720° . Como electrodo de referencia se usó uno de Pb y como contraelectrodo Mg fundido en el fondo del crisol, conectado a través de una barra de Mo. Los autores

concluyen los resultados que el agua absorbida en el MgCl_2 ó las impurezas son las que actúan de despolarizantes en la corrosión del acero.

Con las curvas de carga catódicas demuestran que a bajos potenciales tiene lugar la reducción del Fe^{++} y a mayores potenciales negativos el depósito de Mg . La reducción del Fe^{++} la demostraron añadiendo FeCl_2 a la disolución de fondo ó bien realizando previamente la disolución anódica de la lámina de acero.

En el presente trabajo, se trazaron las curvas: densidad de corriente (mA.cm^{-2}) potencial (mv) medido frente al electrodo de referencia Ag/AgCl - usando como electrodo auxiliar una barra de grafito. Se han trazado dos series de curvas: con secado previo de las sales a alto vacío, según el procedimiento ya expuesto, y sin secado de ellas, a las temperaturas de 400, 500 y 600°C. La representación gráfica de las curvas queda expuesta en las figuras - 28 y 29.

8.2.- METODO DE TRABAJO

Las técnicas experimentales y el procedimiento seguido en ambos casos, son idénticos a las del estudio precedente relativo al hierro que ya queda-

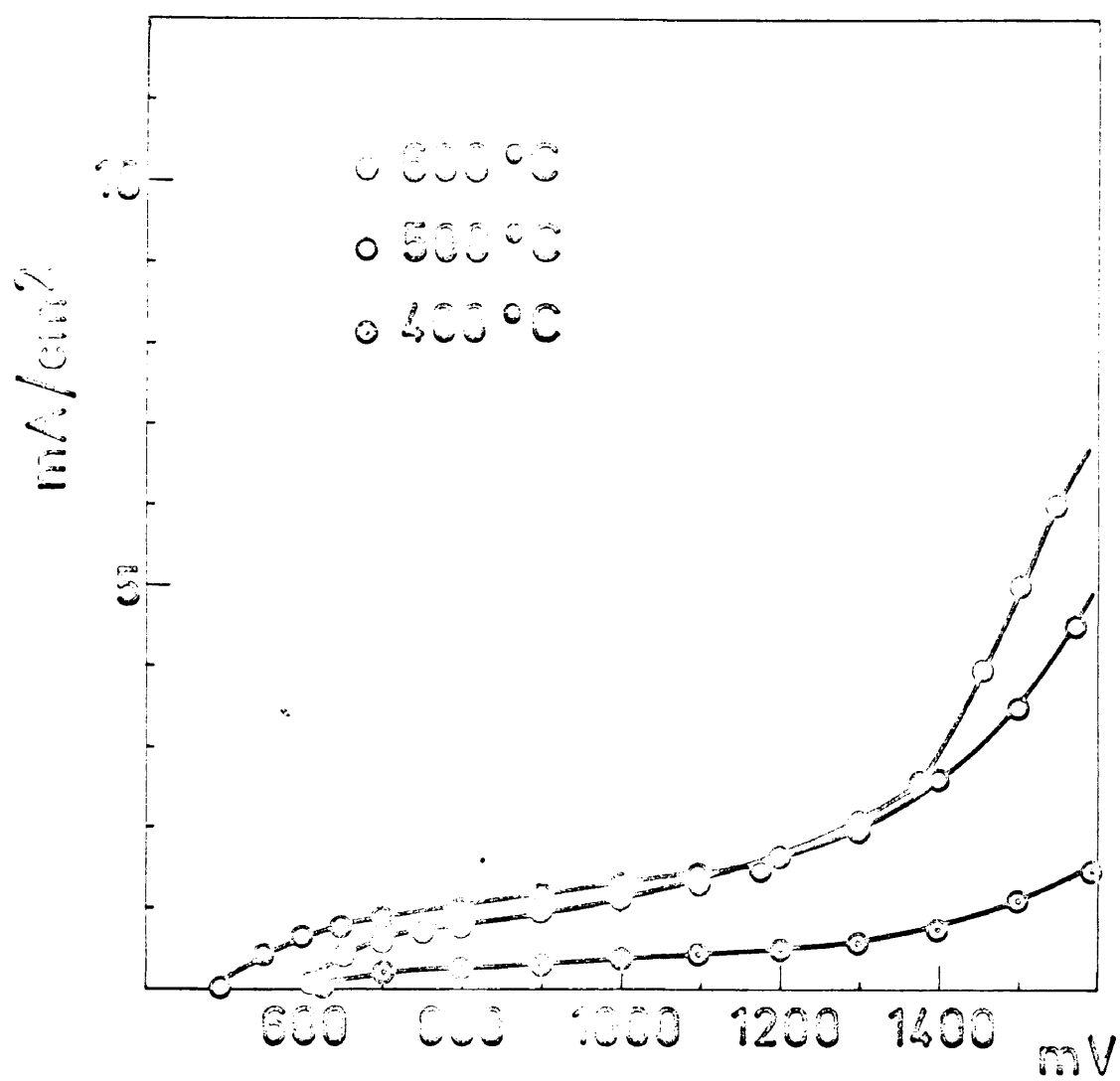


Fig 28

Galvanostáticas

Acero

Secado

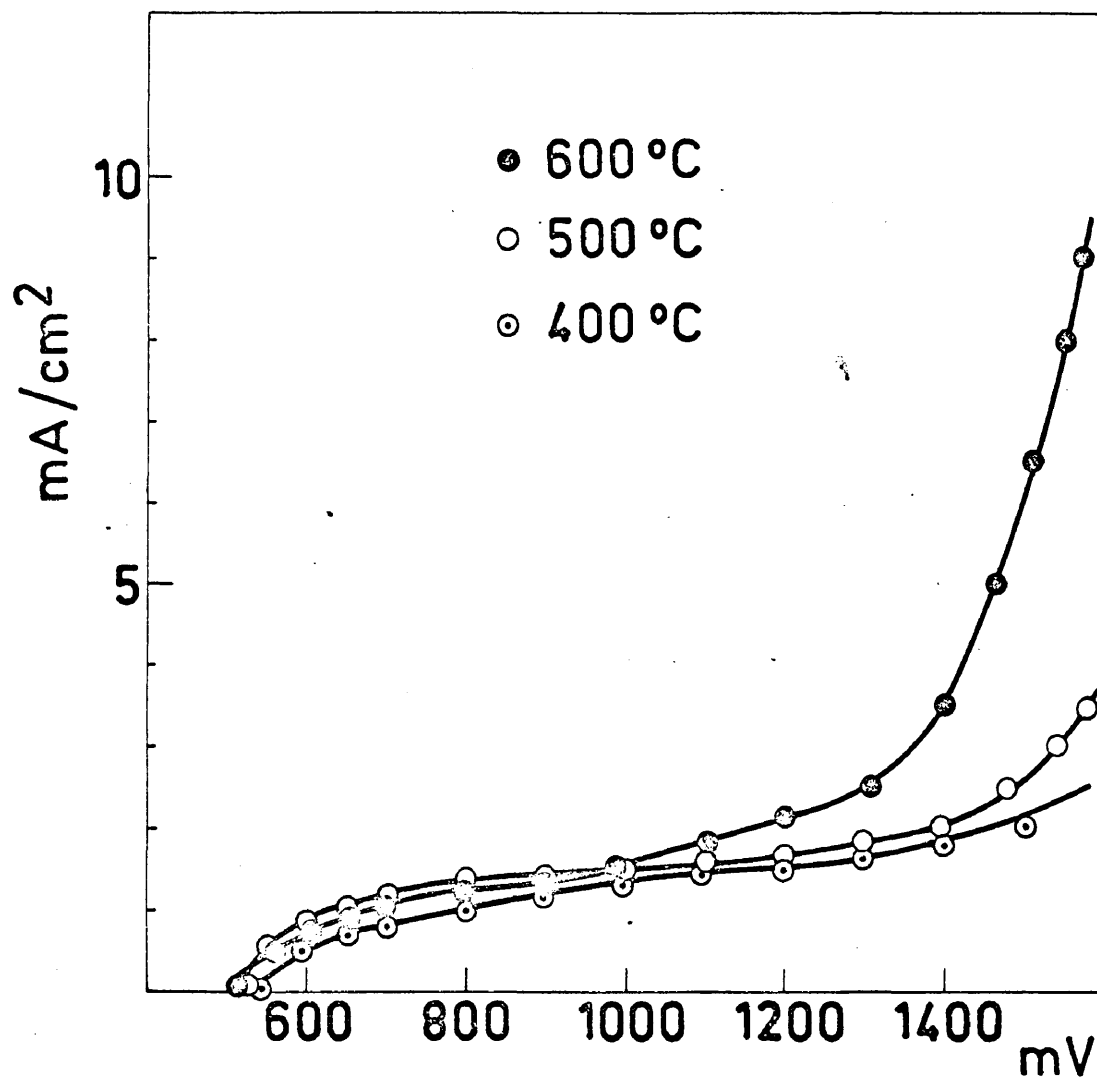


Fig 29

Galvanostáticas

Acero

Sin secado

ron expuestas en el apartado correspondiente.

8.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTADOS

Se observa en todas las curvas una onda de difusión cuya altura varía con la temperatura. Al ir aumentando las intensidades se llegan a alcanzar potenciales (1.2-1.4 V) altos, que varían poco al aumentar la densidad de corriente y cuya curva de polarización es característica de una sobretensión de descarga. Estos potenciales corresponderán indudablemente al depósito de un ión alcalino.

Si se comparan ambos sistemas de curvas, se observa que para una misma temperatura, la altura de onda es aproximadamente la misma en ambos medios. La zona de potenciales de depósito y difusión son también aproximadamente iguales, lo cual indica que el secado apenas afecta al fenómeno que aquí tiene lugar.

El potencial a densidad de corriente cero - para los dos sistemas oscila entre 0.5 y 0.6 V, aumentando conforme disminuye la temperatura.

De modo semejante al comportamiento observado con electrodos de Fe (Ver figura 10), el trazado de las curvas a densidades de corriente decrecientes presenta una histéresis debida seguramente a la acción reductora que ejerce el metal alcalino depositado sobre los iones que hay en la solución próxima al electrodo.

Las curvas de polarización anódicas del - acero, Figura 30, no presentan curva característica de pasivación del electrodo. A intensidad nula el electrodo se corre espontáneamente, como se ha demostrado en el estudio de la corrosión química del metal. Se puede observar que al aplicar una intensidad anódica de valor creciente, el electrodo se disuelve presentando sólo una ligera polarización de disolución.

Como el proceso catódico parece ser irreversible, la curva de polarización vendría dada por una ecuación del tipo Heyrowsky-Ilkovic con el coeficiente de intercambio α postulado por Delimarsky:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{i_D - i}{i}$$

La representación de $\log \frac{i_D - i}{i}$ frente a E, en mv, según la ecuación anterior nos da, - en ambos casos, con y sin secado de sales, líneas - rectas cuya pendiente varía con la temperatura, analogas a las obtenidas con el Fe (Ver Figura 11).

Los valores α_n calculados a partir de dichas pendientes varían en sentido creciente al aumentar la temperatura, desde 1.5 a 3 en baños secados y en medios no sometidos a este tratamiento aumentan desde 2 a 3.

No se ha podido aplicar la representación - de Tafel a ninguna zona de las curvas de polariza--ción, tal que pudiera indicar una sobretensión de - descarga del despolarizador catódico. En todos los casos, la onda de polarización se ajustaba perfectamente a la ecuación polarográfica.

Los valores calculados de α_n indujeron a - pensar que la curva de difusión, puesto que no variaba con el contenido en humedad, (secado y sin secar), podía corresponder a la difusión de iones Fe^{++} procedentes de la corrosión espontánea de la muestra - de acero a estas temperaturas.

Con el fin de comprobar este supuesto se - trazaron, a 600°C, curvas catódicas polaregráficas

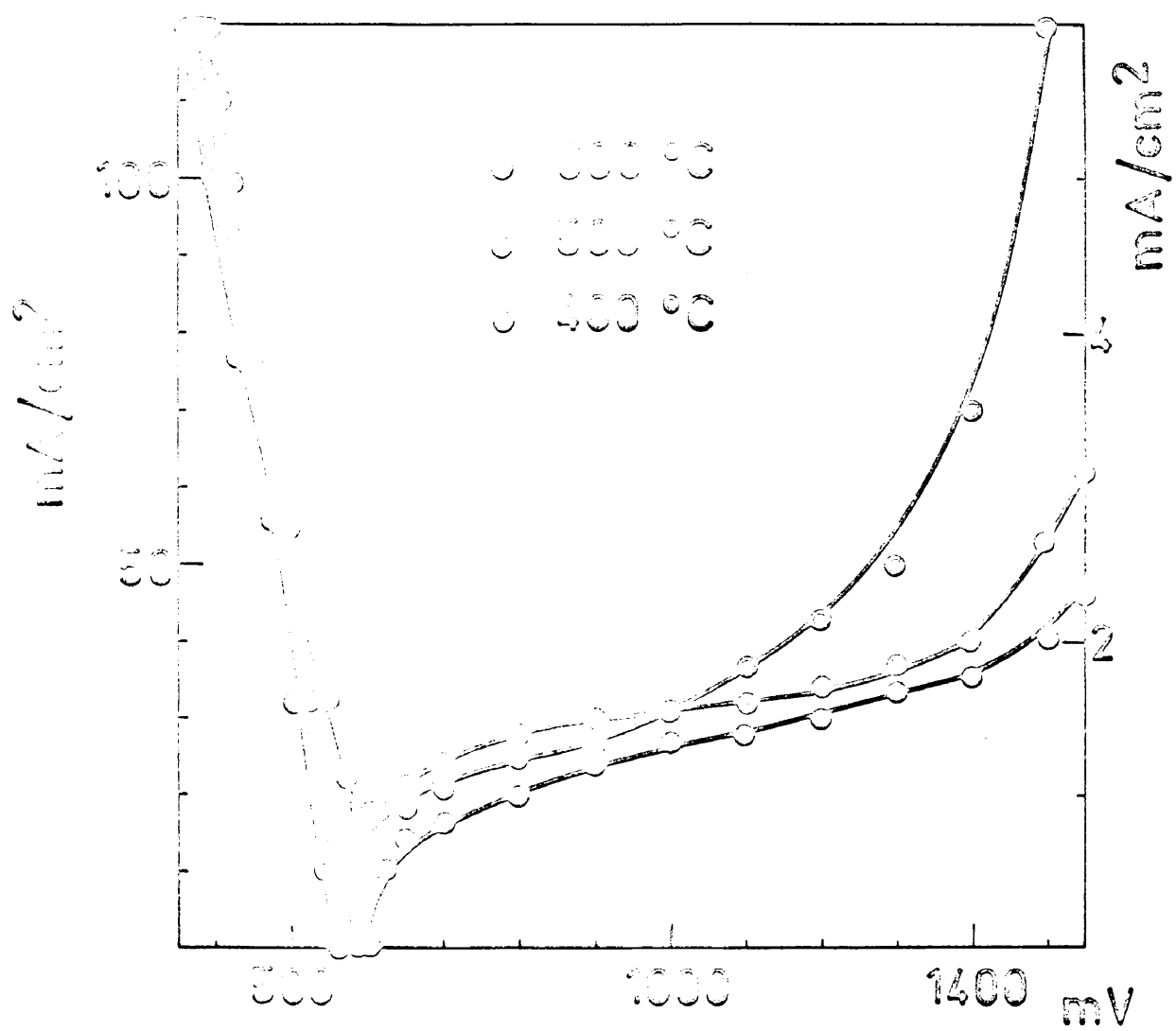


Fig 30

Galvanostáticas

Acero

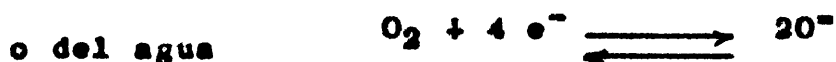
Sin secado

en fundidos sometidos a secado y sin secar, Figura 31 y, con electrodo de acero. En el mismo baño, se trazaron también las correspondientes curvas - con soluciones $1 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ fracción molar de FeCl_3 . Como se observa en las figuras la intensidad límite de las ondas polarográficas aumenta al aumentar la concentración del FeCl_3 en el fundido.

La representación gráfica de E frente a $-\log \frac{i_D - i}{i}$ da rectas de pendiente bastante similar, cuyo valor de αn oscila en torno a 3, lo - cual coincide con el valor observado anteriormente en las curvas sin concentración adicional de - FeCl_3 .

Al aumentar la concentración de FeCl_3 , - los potenciales iniciales se desplazan en sentido positivo como es de preveer para un electrodo de Fe en solución de sus iones.

Como el potencial de disolución de Fe a Fe^{++} es el más negativo, (41) la disolución de - las muestras se debe de realizar en forma de io-- nes ferrosos en la zona anódica mientras que en - la zona catódica se verifica la reducción del O_2 .



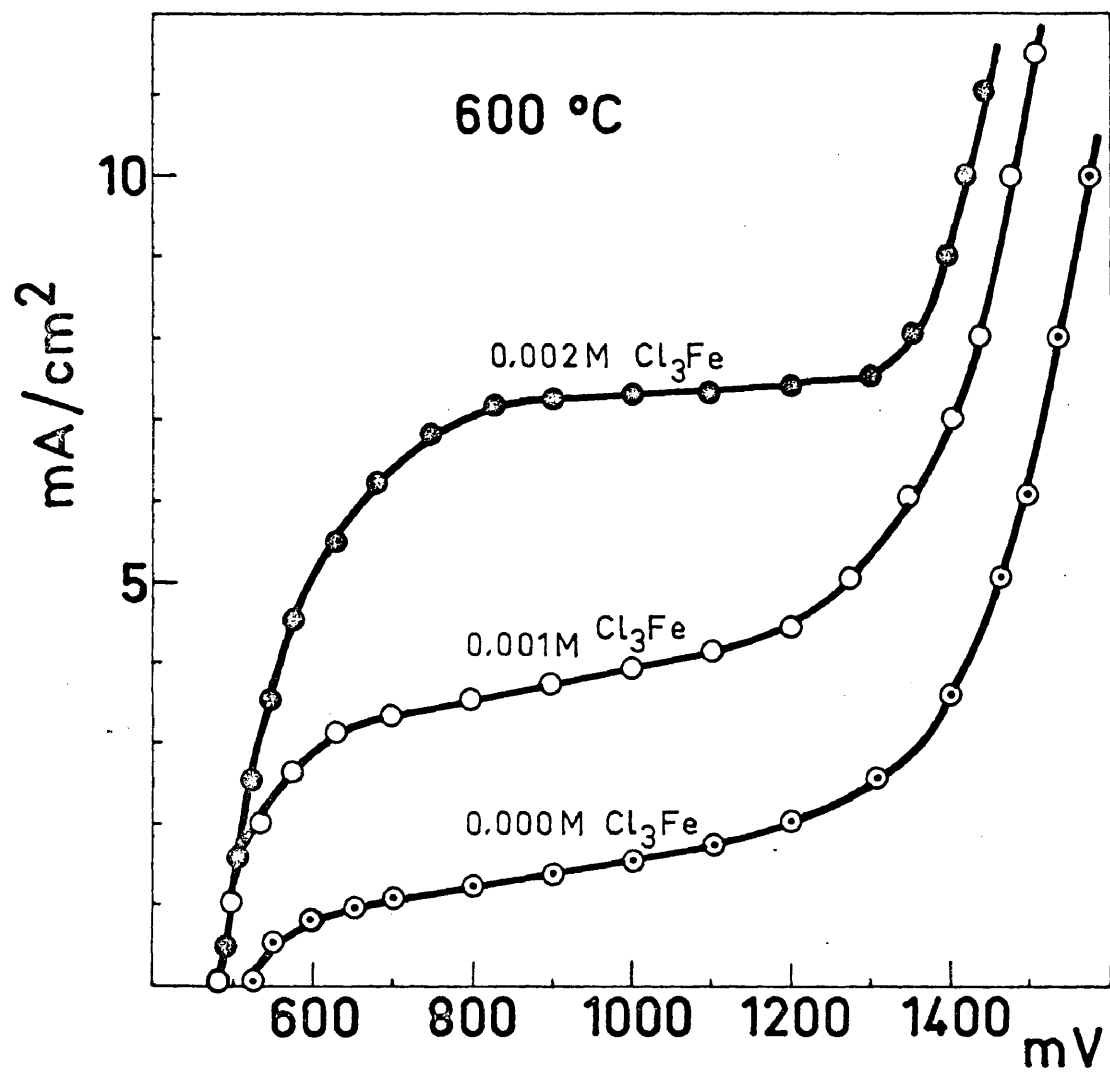


Fig 31

Galvanostática

Acero

Sin secado

M=fracción molar de Cl_3Fe

las reacciones serían:



El FeO en presencia de oxidantes, a altas temperaturas, es inestable oxidándose a magnetita, Fe_3O_4 , y por ulterior oxidación a Fe_2O_3 lo cual - explica la presencia de estos óxidos en la corrosión química descrita en la primera parte de este trabajo.

Estos óxidos son poco solubles en este - fundido, aunque al lo suficiente para producir - una concentración de iones Fe^{+++} junto al electrodo, que es la que se manifiesta en la onda de difusión de las curvas catódicas de polarización y que aumenta con la solubilidad del óxido al amentar la temperatura.

Como ya se indicó para el hierro, el ión Fe^{+++} también puede actuar como despolarizador - según:



esta reacción posee un potencial normal bastante positivo en la serie electroquímica de metales - en el eutéctico LiCl-KCl, lo cual hace actuar al ión Fe^{++} como un fuerte oxidante. La reacción - catódica viene determinada por el proceso más - lento, que en este caso es la difusión del despo- larizante Fe^{++} hacia el electrodo como aparece en las curvas de polarización catódicas trazadas.

Si se representan $\log i_D$ frente a $1/T$ se obtiene una línea recta similar a la obtenida en los ensayos con el hierro (véase figura 15), a par- tir de la cual se obtienen de la energía de acti- vación de difusión de $9 \pm 0.5 \text{ Kc.mol}^{-1}$, lo cual - confirma igualmente que la relación entre inten- sidades límite de difusión y temperatura es del tipo:

$$i_D = K e^{-E/RT}$$

como se ha demostrado en los estudios de corrien- tes de difusión en varios eutécticos de cloruros fundidos. Este valor de la energía de activación es del mismo orden que el obtenido para Bi, Pb, y U en este eutéctico (68).

Si se comparan las curvas de polarización galvanostáticas del hierro, figuras 7 y 8, con las correspondientes del acero, figuras 28 y 29, se observa, en todos los casos y a cualquiera de las temperaturas de experimentación: 400, 500 y 600°C, que la altura de las ondas en las curvas de polarización del hierro es mayor que en las del acero.

Las mayores alturas de onda en el caso del hierro, no están en contradicción con que las velocidades de corrosión sean mayores en el acero, sobre todo en los primeros tiempos de experimentación y conforme aumenta la temperatura, ya que, - si tenemos en cuenta que las impurezas del acero recubrirían la lámina de una capa de óxidos (MnO , SiO_2 , etc.) que dificultarían el libre acceso de los iones férricos a la misma, la difusión de los iones a través de esta capa interferiría con la difusión de los iones en la fase líquida, con lo cual, el proceso no vendría regido sólo por la difusión en dicho medio líquido y las intensidades límites de difusión no serían exactamente proporcionales a la concentración de iones Fe^{+++} en la disolución.

IX.- CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS

9.1.- INTRODUCCION

El estudio del comportamiento electroquímico de los metales en medios fundidos por medio del trazado de curvas a potencial constante, está todavía poco extendido y son muy escasos los trabajos - publicados al respecto. En disoluciones acuosas, - por el contrario, es una técnica bastante frecuente, que ha permitido establecer toda una teoría interpretativa lo suficientemente fundamentada para que los estudios realizados y la interpretación de los mismos pueda ofrecer toda clase de garantías.

En el eutéctico LiCl-KCl fundido (25) se - han estudiado, valiéndose de la técnica potenciostática el comportamiento de halogenuros metálicos - (Hg_2Cl_2 , AuCl_3 , PtCl_4 , CeCl_4), óxidos metálicos - (CuO , Tl_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO_2 , Pb_3O_4) y sulfuros (SCu , - SFe , SAu , SHg), disueltos en el mismo y utilizando como electrodos de referencia el de Ag/AgCl ó Pt/PtCl_2 .

En el mismo baño fundido, LiCl-KCl, y regulando los potenciales del electrodo con un potenciostato, han sido estudiados los potenciales de oxidación de distintos metales (Au, Pt, Pd, C, Mo, Cu, - Ta, W) (49) viendo la influencia de la presión parcial de oxígeno, $p O^m$, sobre dichos potenciales.

En la mezcla eutéctica ternaria de carbonatos (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3), en el intervalo de temperaturas 600-700°C y utilizando como electrodo de referencia el de Ag/AgCl (50, 51), se han trazado las curvas de polarización potenciostática de diversos metales (Au, Pt, Au-20 % Pd, Ag, Ni) y aceros - tipos 347 y 304, estableciendo los potenciales de corrosión de los mismos en dicho fundido y observando que los aceros son menos reactivos en ese medio que el Ni y la Ag.

Se observan zonas de pasividad de estos materiales en algunos potenciales y se establece que el desplazamiento de los potenciales de corrosión - está condicionado por el equilibrio



en los carbonatos, que se hace variar utilizando atmósferas de N_2-CO y CO_2-O_2 .

Intentando determinar las posibles zonas de pasivación del acero, motivo de este estudio, que no son apreciadas con las curvas galvanostáticas y pretendiendo completar la información de que se dispone de su comportamiento, dadas las ventajas de método potencioestático, se han trazado las curvas de polarización potencioestáticas del acero en el eutéctico LiCl-KCl, como antes se ha hecho con el hierro.

9.2.- METODO DE TRABAJO

9.2.1.- PARTE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO SEGUIDO

Con el potencioestato Wenking. tipo 6439 TR, citado, y con el dispositivo experimental y técnica descrita en el apartado, correspondiente al trazado de las curvas de polarización galvanostáticas se han trazado las potencioestáticas del acero en el eutéctico LiCl-KCl, fundido, a distintas temperaturas.

Como electrodo de referencia se ha usado el de Ag/AgCl, como auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo una lamina de acero de 1 cm² de superficie, perfectamente limpia y pulida.

Con objeto de determinar la influencia de la humedad sobre la corrosión electroquímica del acero, en forma similar a como se ha hecho hasta ahora, se han realizado dos series de experimentos con secado de las sales a alto vacío, según el procedimiento descrito, y otra con el - vacío de una bomba rotatoria.

9.3.- EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTADOS

Las curvas de polarización trazadas con electrodos de acero a las temperaturas de 400, 500 y 600°C, en baños del eutéctico tratado por el método de secado y sin dicho tratamiento, se representan en las figuras 33 y 34. En todas ellas aparecen ondas de difusión cuya altura aumenta con la temperatura.

Al llegar a valores de potencial entre 1.3 y 1.5 V las intensidades crecen rápidamente y se obtiene, como se ha visto en los estudios descritos hasta el momento la zona de las curvas correspondiente al depósito de un ión alcalino.

Como a estas temperaturas las curvas de polarización no han sido muy reproducibles, no es fácil establecer un estudio comparativo entre

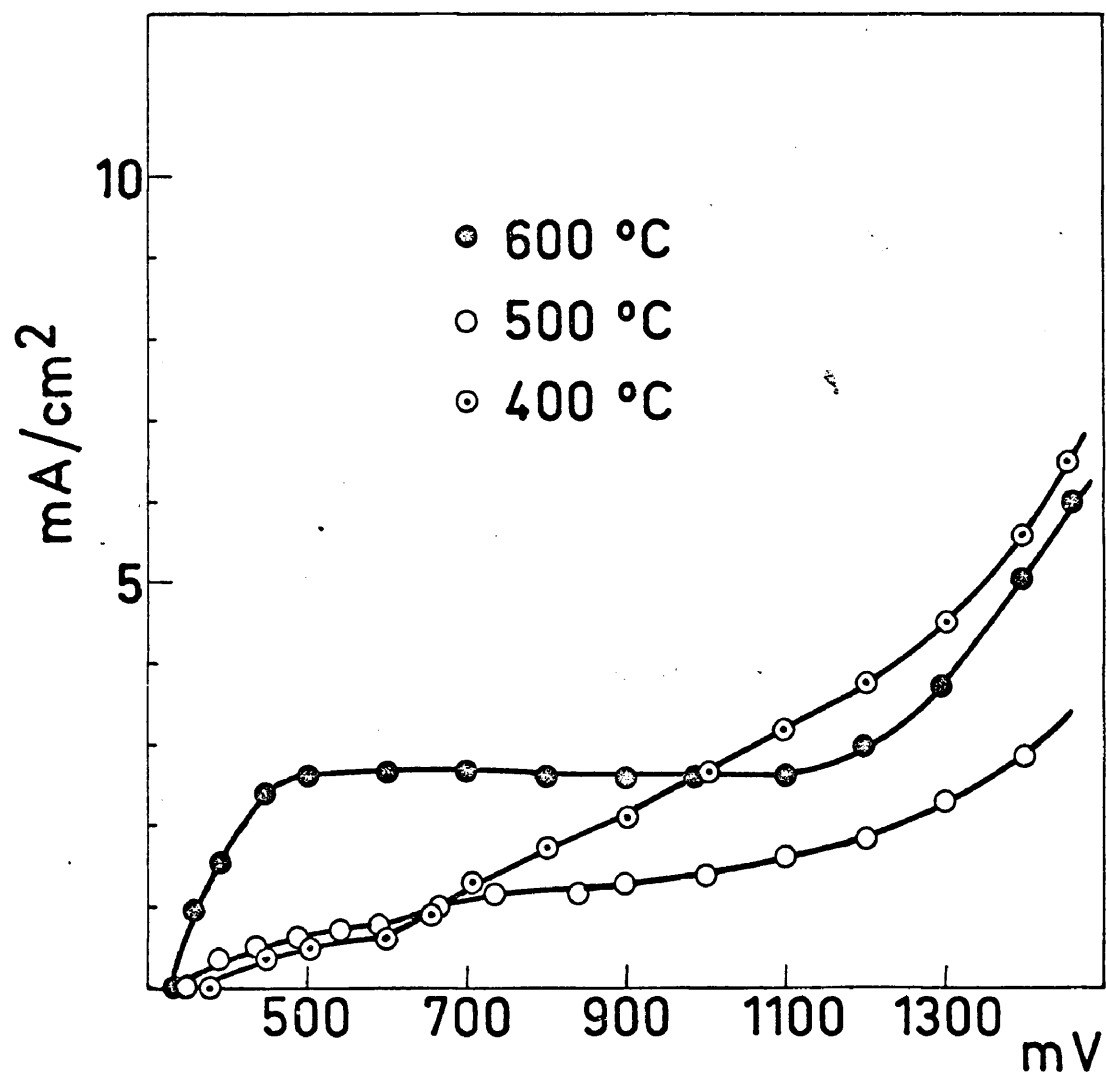


Fig 33

Potenciostáticas

Acero

Sin secado

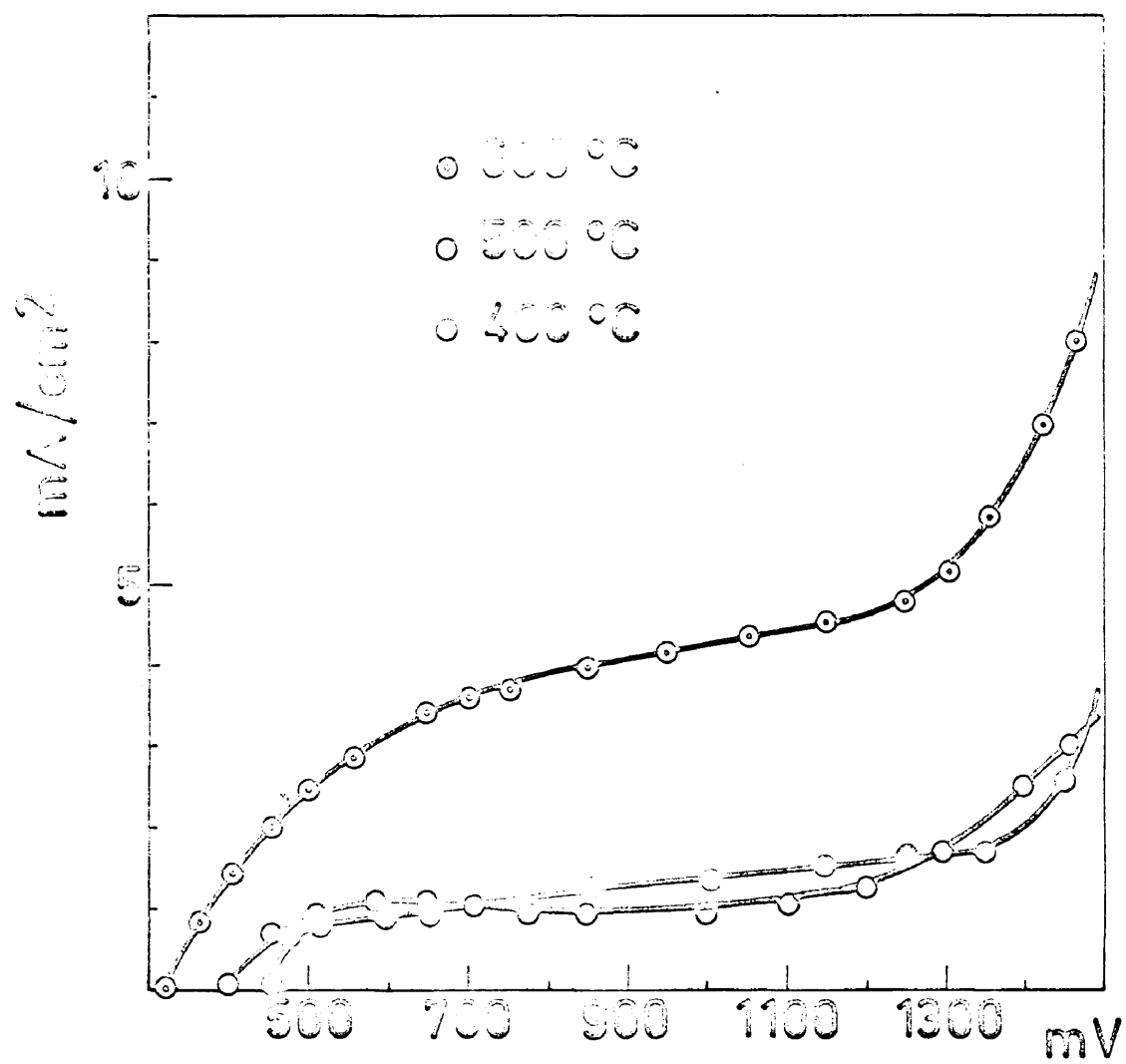


Fig 34

Potenciostáticas

Acero

Secado

las curvas obtenidas con fundido deshidratado y sin deshidratar. De todas maneras, se ha apreciado que no existe una diferencia significativa entre las alturas de onda en uno y otro caso, lo cual sugiere que el secado, realizado no debe afectar en grado notable al fenómeno de di fusión que la onda representa.

Los potenciales de corrosión estabilizados, correspondientes a densidad de corriente - cero, oscilan entre 0.3 y 0.45 V, aumentando a medida que disminuye la temperatura.

Aunque no se ha representado gráficamente, en este caso, como ocurría con el hierro, - el trazado de las curvas de polarización a potenciales decrecientes (negativos) manifiesta - una histeresis que se debe seguramente, a la ag ción reductora de los iones alcalinos depositados, sobre los iones que hay en la disolución - que rodea al electrodo.

Las curvas de polarización anódica del acero a estas temperaturas (ver las correspondientes al hierro), así como las catódicas representadas en las figuras 34 y 33, no presentan zonas características de pasivación del electrodo al disminuir el potencial catódico -

(al aumentar el anódico el electrodo se disuelve indefinidamente).

9.4.- CINETICA DEL PROCESO

La representación gráfica de $\log \frac{i_D - i}{i}$ frente a mV, según la ecuación Heyrowsky-Ilkovich, ya expuesta, presenta en todos los casos líneas rectas cuya pendiente varía con la temperatura.

Los valores de αn calculados con estas pendientes son aproximadamente 3, lo mismo en experimentos con secado que en aquellos sin secado previo de las sales.

Con objeto de comprobar, como ya se hizo con las curvas galvanostáticas y potencioestáticas del hierro, si la onda era representativa de la difusión de los iones férricos procedentes de la corrosión espontánea de la muestra se han trazado a 600°C y con electrodo de acero las correspondientes curvas potencioestáticas con soluciones $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ y $10 \cdot 10^{-3}$ fracción molar de FeCl_3 . (No se han dibujado estas curvas por ser similares a las obtenidas con electrodo de hierrro).

Como era de preveer, la intensidad límite de las ondas aumenta con la concentración de FeCl_3 aunque no proporcionalmente y los potenciales de equilibrio iniciales se desplazan en sentido positivo.

Los valores de α_n calculados a partir de dichas ondas y en forma análoga a como se ha hecho con las curvas obtenidas en baños sin adición de FeCl_3 dan igualmente 3, como era de esperar si el ión que se difunde es Fe^{++} .

Haciendo la representación gráfica de $\log. i_p$ frente a $1/T$ se obtienen en ambos casos líneas rectas que confirman el que la relación entre i_p y T sea del tipo de Arrhenius ya conocida.

Los valores de la energía de activación - calculados a partir de dichas rectas dan 9.5 y - 8.5 Kc.mol^{-1} para baños sometidos a secado y sin secar respectivamente. Estos valores de las energías de activación son bastante similares a los - que se obtienen a partir de las curvas galvanostáticas y aproximadamente de doble magnitud a los - que se obtienen para el hierro en estas mismas - condiciones.

Si se comparan estas curvas de polarización del acero con las del hierro obtenidas en es

tas mismas condiciones (Figuras 16 y 17), se observa que en las trazadas con sales secadas previamente las alturas de las ondas de difusión son mayores en el hierro que en el acero, excepto a 600°C ; igualmente, en los experimentos realizados sin deshidratación de las sales; estas ondas de difusión presentan una mayor altura en el hierro que en el acero.

En los experimentos realizados sin secado - previo de las sales, los componentes del acero formarían óxidos, especialmente el Si que se difunde rápidamente, y que recubrirían la lámina (53). Esta capa un tanto pasivante dificultaría la difusión de los iones férricos entre la lámina y la disolución. En el hierro, por el contrario, la difusión no se vería entorpecida de esta manera, con lo cual la altura de la onda aparece bastante mayor y a su vez - también mayor que la que se obtiene con sales secadas.

X.- CORROSION DEL ACERO EN VAPORES DE LiCl-KCl

10.1.- INTRODUCCION

El estudio de la corrosión de aceros por la acción de gases y vapores entraña una mayor dificultad que el del hierro. Esta dificultad - parte del hecho de que los distintos elementos que entran a formar parte del acero influyen de distinta manera en el proceso, considerados como elementos aislados, así como la presencia de uno junto al otro puede tener una influencia que favorezca ó inhiba el ataque del mismo.

En la reacción de aceros con oxígeno y - nitrógeno, (53) está demostrado que tiene lugar una descarburación. El carbono en presencia de oxígeno forma CO ó CO_2 , que al evolucionar a lo largo y a través de la capa protectora de óxidos de hierro dá lugar a la rotura de la misma produciendo en la mayor parte de los casos grietas y fisuras. Esto ocurre cuando la capa de óxido - formada es bastante gruesa. Cuando la capa es fina ($< 1,000\text{\AA}$) dificulta la evolución del CO y - entonces la resistencia a la oxidación es tan alta como la de un acero al cromo.

Si el contenido en Si (53) de un acero está dentro del margen (3-10 % la resistencia del mismo a la corrosión del aire es mayor que la del hierro puro en el intervalo de temperaturas 890-1,000°C. Cuando el porcentaje de Si es menor, su presencia es perjudicial aunque no afecte notablemente la velocidad de corrosión.

Cantidades de fósforo entre 0.01 y 0.1 % disminuyen la resistencia a la oxidación del acero. - (53) Este efecto queda prácticamente inalterado con contenidos mayores del mismo.

El Mn, debido a su similitud de propiedades con el Fe (53), influye muy poco en la corrosión - del acero, igualmente ocurre con el Ni, mientras - que Al y Cr, en general, dificultan en gran manera la corrosión del acero porque forman, ambos, capas de óxidos suficientemente protectoras que impiden el acceso del oxígeno hasta la superficie del mismo.

La corrosión de aceros por otros gases distintos del oxígeno está condicionada por la composición de la atmósfera en cuanto a presiones parciales de los gases que la integren, así como las condiciones experimentales en que tenga lugar el ataque de la muestra.

La oxidación de aceros 18-8 (nomenclatura española) por la acción de oxígeno y halogenuros de sodio a elevadas temperaturas (593-760°C) presenta un rápido ataque intergranular basado en la formación de una película no protectora de Na_2CrO_4 por reacción de halogenuro sódico y O_2 con el Cr_2O_3 , Cr y Cr_{23}C_6 . Esta reacción transcurre de tal manera que con el Cr_{23}C_6 es más rápida que con los otros componentes del acero.

En los aceros austeníticos; como el Cr_{23}C_6 está depositado en los bordes del grano, el ataque intergranular del metal es fuerte. En los aceros - ferríticos en que no está el Cr_{23}C_6 en estos bor-- des, no tiene lugar el ataque intergranular.

En ambos casos, austeníticos y ferríticos, la oxidación superficial está caracterizada por la formación de una delgada capa no adherente de productos de corrosión.

Tanto el ataque intergranular como el superficial supone la emigración del O_2 y de los vapo-- res del NaCl por la superficie metálica. Es lógico pensar que el ataque superficial ejerce en la deterioración del metal menos influencia que el inter-- granular.

El NaF causa una corrosión de mayor orden que el NaCl y NaBr. El ataque superficial es menor con NaBr. Las tres sales proporcionan una atmósfera muy corrosiva.

El ataque por todos estos halogenuros es más rápido en los aceros con bajos contenidos en carbono que en los de alto.

Como el empleo de halogenuros alcalinos fundidos es hoy día frecuente y sus vapores ejercen una intensa acción corrosiva sobre los aceros; con objeto de completar el estudio de corrosión química y electroquímica realizado con el acero en baños del eutéctico $\text{CaLi}-\text{CaK}$ fundido y pretendiendo ampliar los conocimientos de que se disponen respecto al comportamiento de sus vapores, es por lo que se encontrará justificado que se incluya este estudio en el conjunto de este trabajo.

10.2.- METODO DE TRABAJO

10.2.1.- PARTE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO SEGUIDO

No es necesario describir nuevamente toda la técnica experimental y el procedimiento de -

trabajo, ya que como se indicaba con el estudio homólogo referente al hierro, es idéntica a la seguida en los estudios de corrosión química. La única diferencia estriba en que las muestras en lugar de estar sumergidas en el fundido se encuentran suspendidas unos 5 cm por encima de la superficie del mismo.

10.3.- ESTUDIO DE LAS CURVAS DE CORROSION

Siguiendo la pauta marcada a lo largo de todo este estudio, se han realizado experimentos secando previamente las sales a alto vacío y sin secarlas. Las temperaturas de trabajo han sido de - 400, 500 y 600°C.

A dichas temperaturas se han trazado las curvas isotérmicas de velocidad de corrosión de láminas de acero perfectamente pulidas, constatando las pérdidas de peso que sufrían las mismas sometidas a la acción del eutéctico LiCl-KCl a distintos tiempos.

De la misma manera que en los experimentos similares realizados con el hierro, en aquellos ensayos realizados con sales previamente secadas,

la célula experimental se mantenía a vacío durante todo el tiempo y en aquellos otros en que las sales no habían sido secadas tan exhaustivamente la atmósfera de trabajo era de N_2 .

La representación gráfica de las variaciones de velocidad de corrosión con el tiempo queda expuesta en las figuras 35 y 36 respectivamente. El tiempo está expresado en horas y las velocidades de corrosión en $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$.

Como en casos anteriores no se ha dibujado el tramo de las curvas comprendido entre 5 y 12 horas, porque en todo él, las velocidades de corrosión son prácticamente constantes.

En todas las curvas se aprecia un incremento de la velocidad de corrosión con la temperatura. Este aumento es más considerable entre las temperaturas de 500 y 600°C que entre 400 y 500°C.

En los ensayos realizados sin secado previo de las sales y a temperatura de 500 y 600°C; en la primera hora de experimentación la velocidad de corrosión disminuye bruscamente, a partir de este tiempo y hasta 5 horas lo hace más lentamente y entre 5 y 12 horas la corrosión permanece constante. En la isoterma de 400°C se manifiesta una

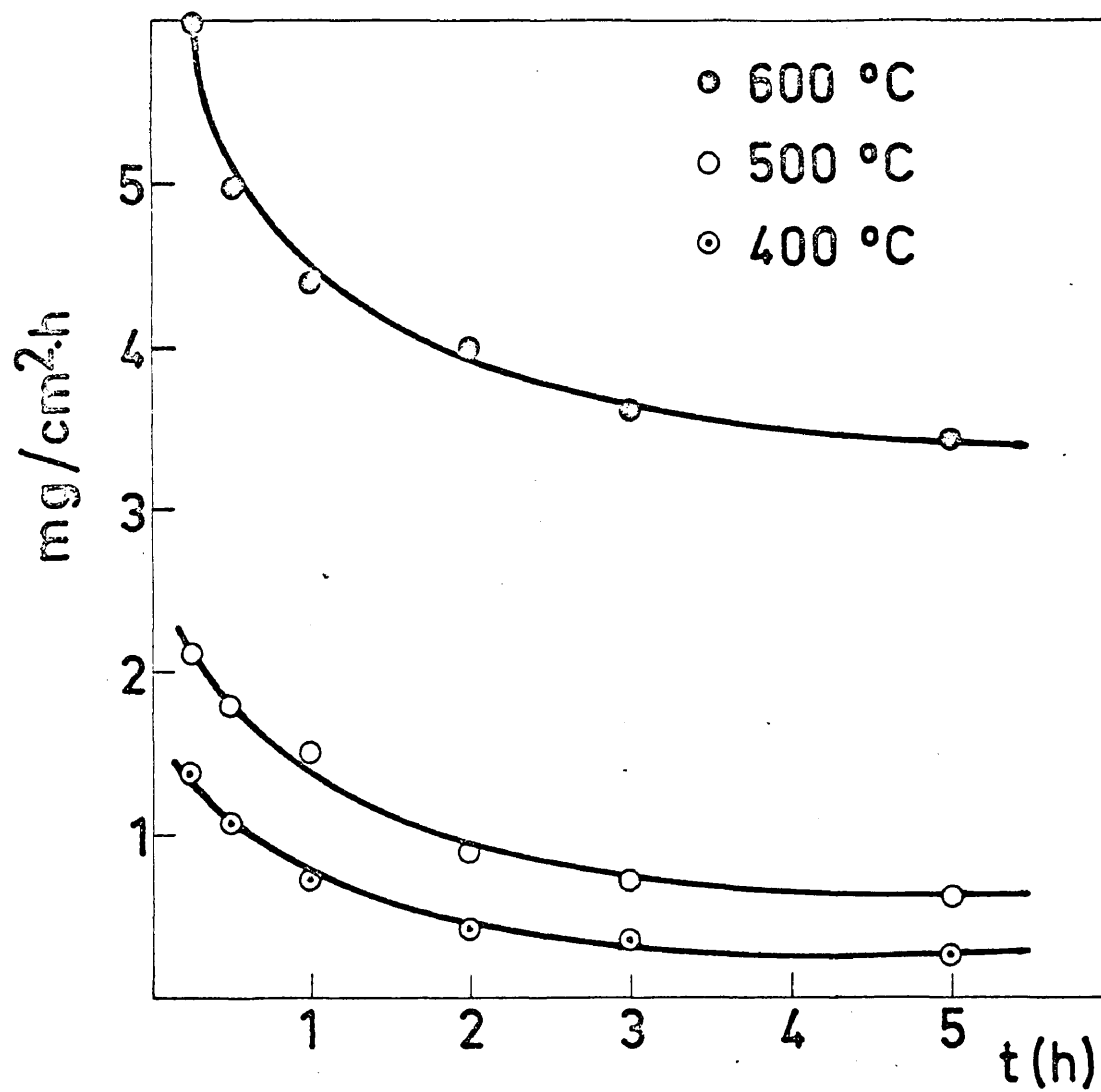


Fig 35

Fase gaseosa

Acero

Secado

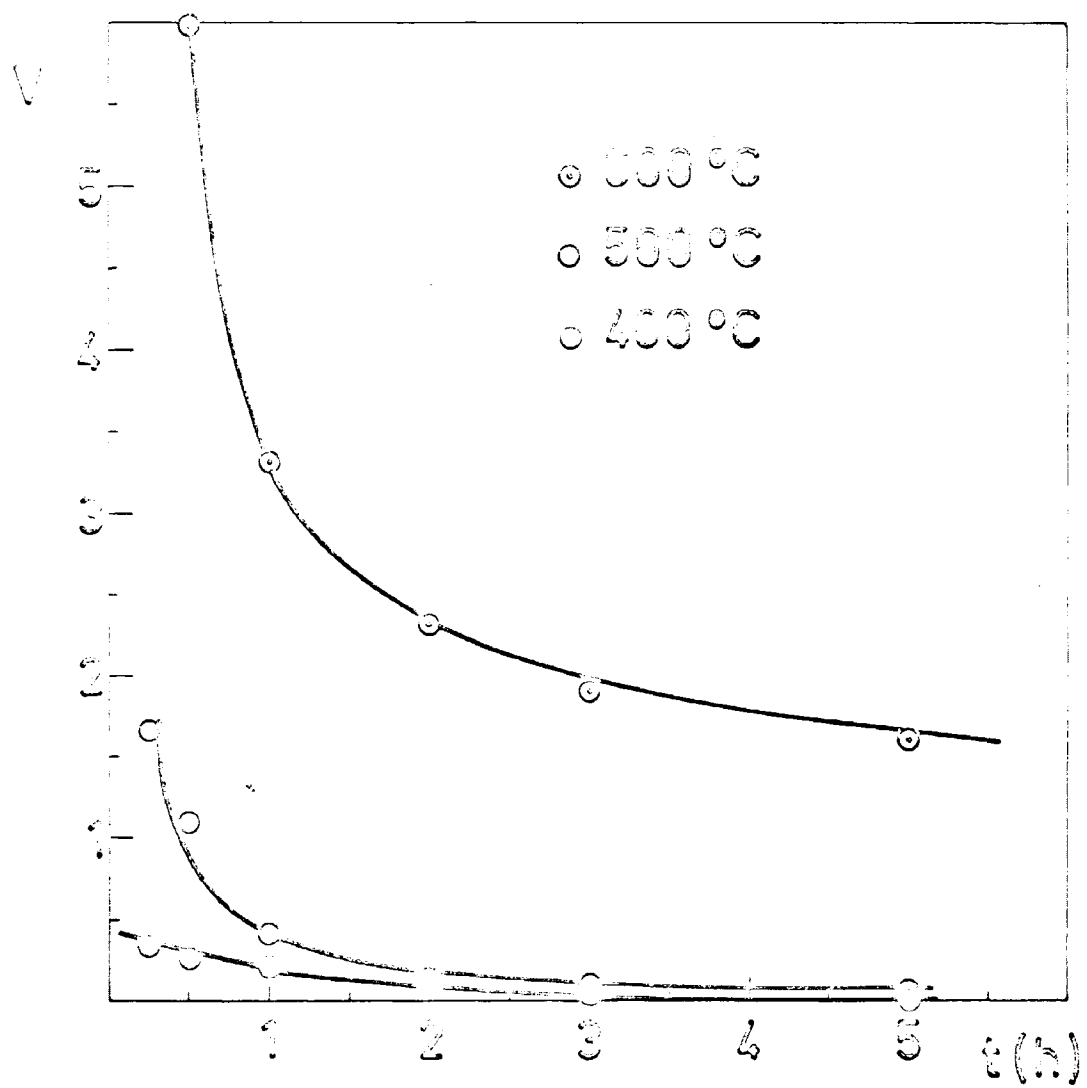


Fig 33 t =horas $V=\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$
 Face gasosa
 Acero
 Sin recado

tal disminución de la corrosión que al cabo de 5 horas puede considerarse imperceptible.

En las isotermas obtenidas con sales deshidratadas, las velocidades no son tan altas, en la primera hora de experimentación, como en las que se obtienen en las otras condiciones y por lo tanto - la caída de velocidad en este espacio de tiempo no es tan brusca. Las velocidades de corrosión, en este caso, para el mismo tiempo y temperatura son mayores en todo el intervalo de tiempo que las que - se obtienen con vapores de sales no deshidratadas.

Comparados estos valores de velocidad de corrosión con los obtenidos por nosotros mismos en - la corrosión de muestras de este mismo acero por - la acción del aire a estas mismas temperaturas se observa que a 400 y 500°C se obtienen velocidades de corrosión aproximadamente dobles en las muestras tratadas con vapores salinos que en aquellas co-rroidas en atmósfera de oxígeno.

Los valores de velocidad de corrosión que se deducen del trabajo de Pickering-Beck-Fontana (60) considerando como producto de oxidación sólo Fe_3O_4 para aceros 18-8, en atmósfera de oxígeno y ClNa , son relativamente mayores que los obtenidos en este estudio con el acero al carbono F-111 en atmósfera del eutéctico LiCl-KCl .

Finalmente, comparando las isotermas de velocidad de corrosión del acero corroido en vapores del eutéctico en estudio con las obtenidas para el hierro en este mismo medio, se aprecia que a las temperaturas de 400 y 500°C las velocidades de corrosión son mayores en el hierro que en el acero - mientras que a 600°C estas velocidades son mayores en el acero que en el hierro. Lo anteriormente dicho se cumple lo mismo en los experimentos realizados con secado de las sales a alto vacío, que en aquellos otros en que las sales no han sido secadas tan exhaustivamente.

10.4.- CINETICA DE LA CORROSION

Aunque cuantitativamente la corrosión del hierro y del acero discrepe, desde el punto de vista de la cinética de la corrosión son procesos bastante similares.

La ecuación cinética representativa del proceso en los primeros tiempos de corrosión es la correspondiente a una ley parabólica. A partir de estos tiempos, como se aprecia en la observación de las isotermas de velocidad de corrosión, la ecuación es la representativa de una variación lineal de la corrosión.

La representación gráfica del intervalo de tiempo en que la cinética corresponde a una ley parabólica queda expuesta en la figura 37. El peso de acero corroído por unidad de superficie está expresado en mg.cm^2 y el tiempo en horas.

Como puede observarse en dicho gráfico, a 600°C la corrosión sigue una ley parabólica hasta un tiempo de 5 horas, a 500°C durante 4 horas y a 400°C hasta unas tres horas aproximadamente.

A partir de dichos tiempos y como ya se ha expuesto antes, las velocidades de corrosión son -

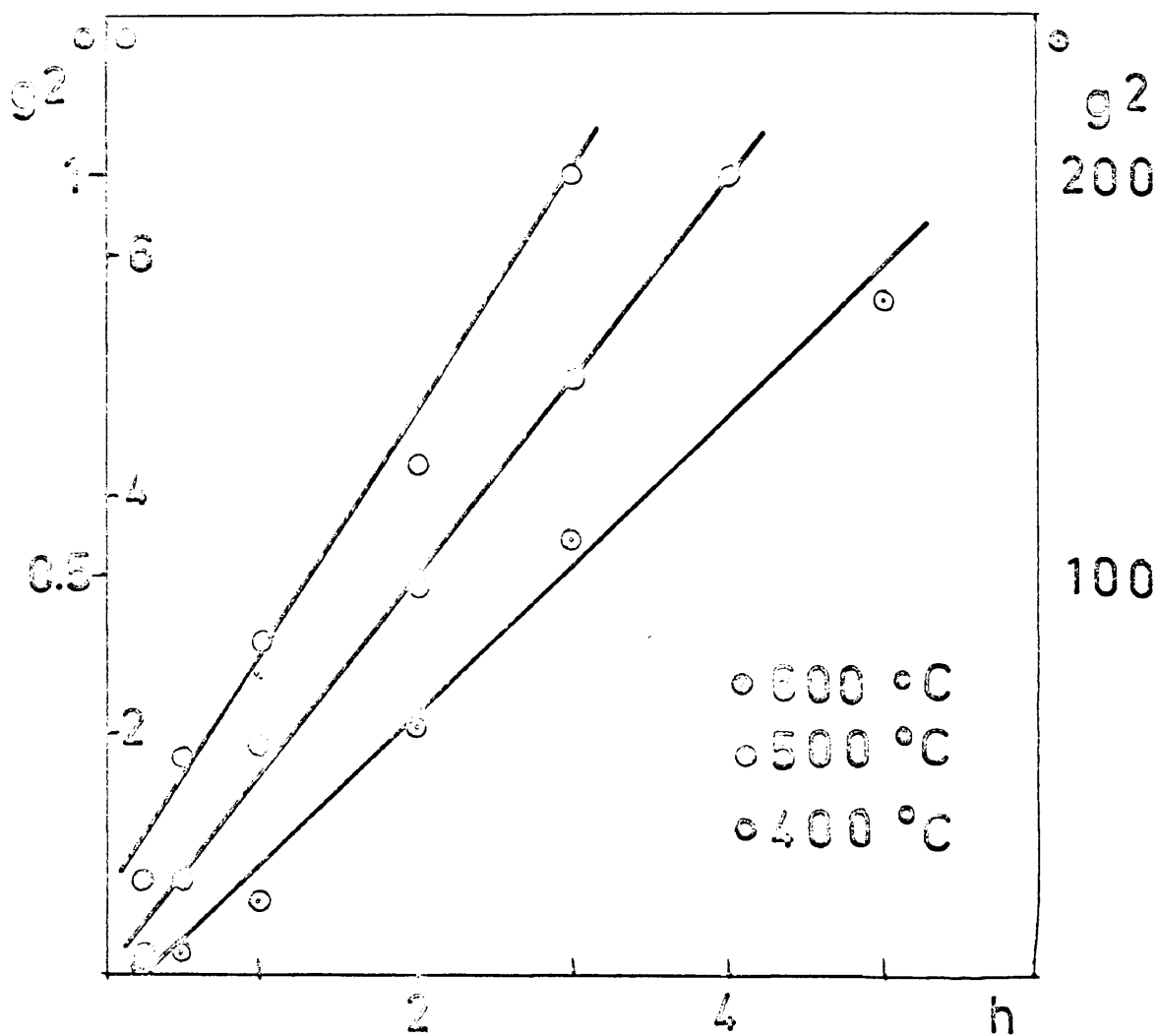


Fig 37 $g = \text{mg}/\text{cm}^2$
 Fase Gaseosa
 Acero
 Secado

prácticamente constantes, cinéticamente el proceso está regido por una ley lineal.

La ecuación parabólica representativa del proceso es del tipo:

$$g^2 = Kt$$

Calculada K como pendiente de la representación $g^2 - t$ (Figura 37) para cada una de las temperaturas y representando K frente a $1/T$ se obtiene una línea recta.

La ecuación de la que dicha recta es su representación gráfica sería del tipo:

$$K = K' e^{-E/RT}$$

Como puede verse, la pendiente de la recta da la energía de activación. El valor de E calculado en este caso es de $27.2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Los valores de estas constantes para las leyes parabólicas son: 1.01×10^{-10} , 4.6×10^{-10} , $9.4 \times 10^{-9} \text{ (g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}\text{)}$, que corresponden a las temperaturas de 400, 500 y 600°C respectivamente.

La energía de activación calculada para el tramo en que la cinética se rige por una ley lineal, ecuación:

$$g = Kt$$

dá el valor de 3 Kc.mol^{-1} como expresión de que la corrosión tiene lugar más fácilmente que en los tiempos iniciales.

Las rectas representativas de las ecuaciones cinéticas no han sido representadas en el caso del acero corroído por vapores de sales que no han sido deshidratadas a alto vacío porque el proceso transcurre en forma similar al tratado anteriormente.

El mecanismo de este proceso de corrosión en atmósfera salina se puede explicar de modo análogo al descrito en la corrosión del Fe en el mismo ambiente, teniendo además en cuenta la influencia de los demás componentes del acero.

Ya se ha expuesto en la introducción, que el CO y el CO₂ formados pueden dar lugar a la rotura de la capa de óxido formada y que el SiO₂, que se forma con anterioridad al óxido de hierro, por acción de la temperatura se craquea y puede dar -

lugar a la creación de grietas y fisuras en la película de oxidación.

En las primeras horas de experimentación, - 3 a 5, la capa de productos de corrosión permanecerá adherida a la lámina y el proceso estará regido por el transporte de material a través de la capa antedicha, (ley parabólica), a partir de estos tiempos esta capa se desprenderá y la reacción estará controlada por la reacción interfacial en la que - los reactantes atraviesen seguramente una ligera capa de óxido (cinética de corrosión lineal).

El análisis por Rayos X de los productos de corrosión que se obtiene a 700°C da los mismos resultados que en la corrosión del hierro. Con los vapores de sales sometidas a secado se obtiene magnetita, LiCl y KCl con los vapores de sales sin secar se obtiene una mezcla de magnetita, hematita, LiCl y KCl .

La ausencia total de Wustita sigue confirmando la inestabilidad termodinámica a estas temperaturas, en presencia de cloruro alcalinos, del óxido ferroso.

En los ensayos sin secado de las sales, el agua y O_2 , que exista en el medio actuarán como -

oxidantes que favorecen igualmente el proceso y se obtienen además de Fe_3O_4 , el Fe_2O_3 que corresponde a un estado más alto de oxidación.

El que a las temperaturas de 400° y de 500°C la corrosión sea mayor en el hierro que en el acero, mientras que a 600°C lo sea mayor en el acero, es perfectamente explicable, si se tiene en cuenta el comportamiento de los demás componentes que entran a formar parte del acero. El silicio, como ya se ha expuesto, forma inmediatamente SiO_2 , que recubriría la lámina protegiéndola en determinada manera de la corrosión, cuando la temperatura no es muy alta y esta capa no se ha roto (corrosión menor en el acero). Cuando la temperatura aumenta, 600°C , esta película se craquea y la corrosión aumenta rápidamente (corrosión menor en el hierro).

El carbono, aunque de otra manera, ejercería una influencia muy similar a temperaturas más bajas la presión parcial del CO formado sería pequeña, pero, al aumentar esta, el monóxido evolucionaría más fácilmente por la capa de productos de corrosión produciendo poros ó roturas en la misma.

Igual que ocurriría con el hierro y como queda manifestado en la figura D en la corrosión del

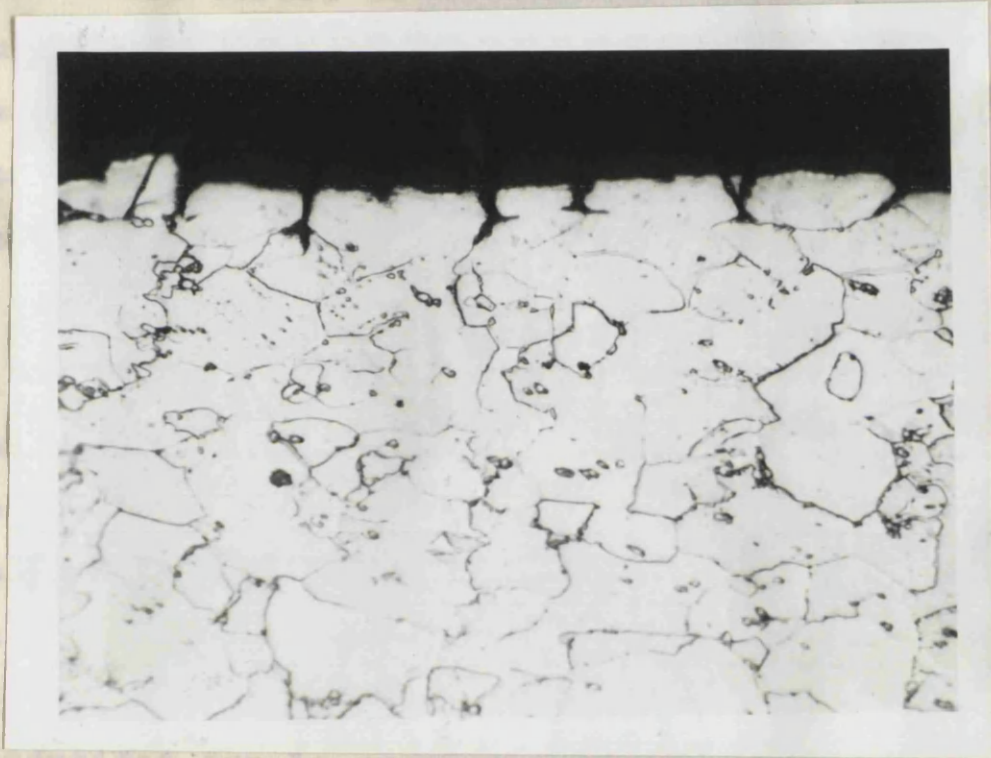


FIGURA D

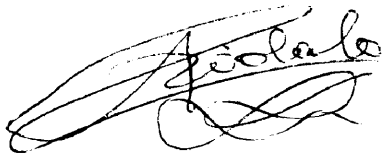
**Acero F-111 corroído en vapores del eutéctico
LiCl-KCl, a 600°C durante 3 horas.**

500 X Ataque Nital.

acero el proceso transcurre según un ataque con fuerte penetración intergranular.

Los bordes de grano actuarán como zonas - anódicas emitiendo iones de hierro, mientras que en el centro de dichos granos tendrá lugar la reducción del componente absorbido que actuará como oxidante.

Se puede concluir, pues, que en la corrosión de este acero, que por su composición y comportamiento metálico es muy similar al hierro, - actúan como factores más importantes en el proceso las mismas reacciones y factores que influyen en la corrosión del hierro, debiendo considerarse además las perturbaciones e interferencias introducidas por la presencia en la muestra de las pequeñas concentraciones de elementos que componen la aleación.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'A. Colado', with a large, sweeping flourish underneath.

XI.- CONCLUSIONES

- 1º.-** El hierro y el acero en contacto con el autéctico LiCl-KCl fundido se corroen a mayor velocidad que en contacto con el aire, formando el mismo tipo de óxidos: magnetita y hematita, en el intervalo de temperaturas 400-700°C.
- 2º.-** El hierro y el acero se corroen igualmente en presencia de los vapores salinos del autéctico en grado mucho más notable que en atmósfera de aire, formando los óxidos antedichos.
- 3º.-** En ambos casos, esta corrosión sigue las mismas leyes cinéticas que la oxidación del hierro y acero al aire, es decir, se rige por una ley parabólica que con el transcurso del tiempo o por aumento de temperatura se transforma en una ley lineal.
- 4º.-** La corrosión del Fe y acero en estos medios se realiza a través de un mecanismo electroquímico, que está controlado por la difusión de los depolarizantes catódicos, en este caso los iones Fe^{++} , procedentes de la corrosión espontánea de dichos materiales.

XII.- BIBLIOGRAFIA

- (1) C.L. Mantell - Electrochemical Engineering. Pág. 351
Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. London 1960.
- (2) Y.S. Kamensky - Breve manual de Termotecnica. Mashgiz.
Moscó (1959).
- (3) R.E. Hilla - Chem. Eng. News. 38, 10 Oct. 1960.
- (4) R.B. Sundheim - Int. Scien. and Tech. 42, 11, (1962)
- (5) H.G. Mac Pherson y Col. - U.N. Int. Conf. Peaceful
Uses Atomic Energy 1958. A/ CONF. 15/P/605.
- (6) J.H. Scharaidt y M. Levenson - U.N. Int. Conf. Pea.
ceful Uses Atomic Energy 1958. A/CONF.15/P/1795
- (7) D.L. Douglas - Ind. Eng. Chem. 308, 52 (1960).
- (8) V.V. Vargin, E.A. Antonova, L.L. Guterova y Col.
"Técnica de esmaltes y esmaltado de metales". Edi-
ciones Estatales. Moscó (1959).
- (9) E.N. Ukolova - Soldadura Automática. Ediciones Es-
tatales. Moscó (1960).
- (10) C.J. Raseman y Col. - U.S. At. Energy Comm. BNL-627
27 (1960).
- (11) V.P. Kochergin y Col. - Zhur. Priklad. Khim. 1580,
33 (1960).
- (12) V.P. Kochergin y Col. - Zhur. Priklad. Khim. 1258,
34 (1961).
- (13) V.P. Kochergin y V.G. Davidova - Zhur. Priklad. Khim.
1765, 35 (1962).
- (14) V.P. Kochergin y Col. - Zhur. Neorg. Khim. 2563, 7
(1962).
- (15) V.P. Kochergin y R.E. Savina - Zhur. Priklad. Khim.
537, 36 (1963).

- (16) V.P. Kochergin y Col. - Zhur. Priklad. Khim. 566, 29 (1956).
- (17) V.P. Kochergin y G.Y. Staliarova - Zhur. Priklad. Khim. 730, 29 (1962).
- (18) S.Y. Stepanov y E.B. Kachina-Pullo - Zhur. Priklad. Khim. 1852, 35 (1962).
- (19) N.D. Tomazov y N.Y. Tugarinov - Zhur. Priklad. Khim. 1619, 30 (1957).
- (20) V.N. Deviatkin y E.A. Ukshe - Zhur. Priklad. Khim. 1328, 35 (1962).
- (21) R. Littlewood y Col. - Electrochim. Acta 195, 3 (1960).
- (22) V.P. Kochergin y R.K. Kilosova - Zhur. Priklad. Khim. 38, 2832 (1965).
- (23) G.J. Hills, D. Inman, L. Young, J. O'M Bockris.- J. Sci. Instrumen, 33, 438 (1956).
- (24) L.A. Suarez Infanzón.- Tesis Doctoral, Universidad de Madrid. Septiembre (1963).
- (25) G. Delarue - Tesis Universidad de Paris (1960)
- (26) R. Littlewood y E.J. Argent - Electrochim. Acta 4, 155, (1960).
- (27) Yu. K. Delimansky y A.A. Koloty.- Zhur. Priklad. Khim. 36, 1929, (1963).
- (28) U.R. Evans y T.P. Hoar - Proc. Roy. Soc. (A) 137 343, (1932).
- (29) L. Hackspill) - Helv. Chim. Acta. 11, 1008 (1928)
- (30) U.R. Evans - "The corrosion and oxidation of metals" Arnold Pub. London, 1960, Pág. 819.
- (31) O. Kubaschewski y B.B. Hopkins - "Oxidation of metals and alloys" Butterwarthes. London 1962. Pág. 35

- (32) R.A. Paramanova y S.A. Balezin - Zhur. Priklad. Khim, 84, 38 (1965).
- (33) O. Kubaschewski y B.E. Hopkins - Op. Cit. Pag. 108
- (34) U.R. Evans - Op. Cit. Pag. 29 y 827.
- (35) " " " " " 91, 96 y 863.
- (36) Corrosion. Edit. L.L. Shreir; George Newnes Ltd. London, 1965, Vol. I, Pag. 2,87.
- (37) C. Edeleanu y R. Littlewood - Electrochim. Acta 3, 195 (1960).
- (38) R. Littlewood and B.J. Argent - Electrochim. Acta 4,115 (1961).
- (39) J. Polart, P. Degobert y O. Bloch - Compt. Rend, 255, 515 (1962).
- (40) Yu. K. Delimarsky y B.V. Markov "Electrochemistry of fused salts"; The Sigma Press Publishers. Washington, 1961. Pag. 310.
- (41) H.A. Laitinen y J.W. Pankey - J. Amer. Soc. 81, 1053, (1959).
- (42) Yu. K. Delimarsky y B.V. Markov.- Op. Cit. Pag. 328
- (43) " " " " " " " " 304
- (44) B. Black y T. Devoies - Analit. Chem. 27, 906 (1955)
- (45) C. Edeleanu - J. Iron St. Inst. 188, 122 (1958).
- (46) N.D. Greene - Corrosion. 18, 136 A (1962).
- (47) I. Dugdale, - J. Appl. Chem. 13, 41 (1963).
- (48) F. Clerbois, J. Massart - Corrosion Sci. 2, 1 (1962)
- (49) F. Caby, G. Morand - Compt. Rend., 258, 3296, (1964).
- (50) P. Degobert, O. Bloch - Bull. Soc. Chim. Fr. 13, 1887, (1962).
- (51) G.J. Janz, A. Conte - Electrochim. Acta 9, 1269-89, (1964).

- (52) G. Kortüm.- "Lehrbuch der Electrochemie" Verlag. Chemie, G.M.B.H. Weinheim (1957). Pág. 410.
- (53) O. Kubaschewski, B.E. Hopkins - Op. Cit. Pág. 231-236.
- (54) J. Bénard - Op. Cit. Pág. 54, O. Kubaschewski Op. Cit. Pág. 231.
- (55) C.W. Borgman - Ind. Eng. Chem. 29, 414 (1937).
- (56) J. Bénard - "L'Oxydation des métaux" Gauntier - Villars Editeur. Paris (1964). Tomo II Pág. 20-21.
- (57) J. Bénard - Op. Cit. Págs. 35-40.
- (58) " " " " " 86-100.
- (59) " " " " " 101
- (60) H.W. Pikerling, F.H. Beck, M.G. Fontana - Trans. Am. Soc. Met. 53, 793 (1961).
- (61) T.A. Milne, H. Michael Klein - J. Chem. Phys. 33, 1628 (1960).
- (62) "Molten Salts Chemistry" Blander Edit. Interscience Publishers. London 1964 Pág. 606.
- (63) S.Y. Stepanov, V.M. Sineva - Zhur Neorg. Khim. 8, 1702 (1963).
- (64) S.Y. Stepanov, V.M. Kachina - Pullo - Zhur. Priklad. Khim. 37, 379 (1964).
- (65) J. Bénard - Op. Cit. Pág. 147-154.
- (66) Caplan D., Cohen M. - J. Metals, 4, 1057 (1952)
- (67) V.N. Deviatkin, B.A. Ukehe - Zhur. Priklad. Khim. 35, 1328 (1962).
- (68) "Fused Salts". Edit. B.R. Sundheim Mc. Graw-Hill Book Company. London 1964. Págs. 214-231.